

BIOCHEMISCHES
HANDLEXIKON

BIOCHEMISCHES HANDLEXIKON

HERAUSGEGEBEN VON

EMIL ABDERHALDEN

PROFESSOR DR. MED. ET PHIL. H. C.
DIREKTOR DES PHYSIOLOGISCHEN INSTITUTES DER UNIVERSITÄT
HALLE A. S.

X. BAND (3. ERGÄNZUNGSBAND)

TIERISCHE FARBSTOFFE (BLUTFARBSTOFFE, HÄMINE, PORPHY-
RINE, GALLENFARBSTOFFE, PYRROLDERIVATE). NUCLEO-
PROTEIDE UND NUCLEINSÄUREN. PURINSUBSTANZEN. PYRI-
MIDINE. STERINE. GALLENSÄUREN. KOHLENHYDRATE (POLY-
SACCHARIDE UND MONOSACCHARIDE.) STICKSTOFFHALTIGE
KOHLENHYDRATE. CYCLOSEN. GLUCOSIDE.

BEARBEITET VON

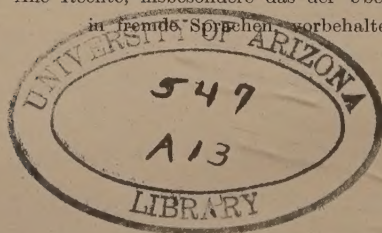
O. DALMER-DARMSTADT, F. KLÄNHARDT-BITTERFELD
WILLIAM KÜSTER-STUTTGART, S. J. THANNHAUSER-MÜNCHEN
GÉZA ZÉMPLEN-BUDAPEST



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1923

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen vorbehalten.



Vorwort.

Acht inhaltsreiche und schicksalsschwere Jahre liegen zwischen dem Erscheinen des 9. Bandes des Biochemischen Handlexikons und demjenigen des 10. Bandes. Obwohl es sich nur um Ergänzungen zu Kapiteln der sieben Hauptbände des Werkes handelt, war doch eine große Fülle von Stoff zu bewältigen, ist doch die wissenschaftliche Forschung allen Hindernissen zum Trotz unbeirrt fortgeschritten. Es sind Gebiete der Biochemie ausgewählt worden, die im Vordergrund des Interesses stehen und auf denen besonders erfolgreich geforscht worden ist.

Es war geplant, diesem Bande ein Generalregister über alle bis jetzt erschienenen Bände beizugeben, doch haben die in diesem Bande zur Darstellung gebrachten Gebiete so viel Raum beansprucht, daß es nicht möglich war, ihn mit einem Gesamtregister zu belasten. Es soll nur dem 11., bereits im Druck befindlichen Band des Werkes angeschlossen werden.

Es ist mir eine besondere Freude, den Herren Mitarbeitern an diesem Bande für ihre aufopfernde Tätigkeit im Interesse der Vermittlung wissenschaftlicher Kenntnis auch an dieser Stelle herzlichsten Dank zu sagen.

Halle a. S., Januar 1923.

Emil Abderhalden.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Tierische Farbstoffe. Bearbeitet von Prof. Dr. phil. William Küster, Stuttgart. . . .	1
Einleitung. Zusammenstellung der in den Abschnitten über Blutfarbstoffe, Hämine, Porphyrine aus der prothetischen Gruppe des Blutfarbstoffs, der Gallenfarbstoffe und Derivate des Pyrrols und der Maleinsäure aufgeführten Verbindungen nach ihrer empirischen Zusammensetzung	1
A. Blutfarbstoffe	11
a) Hämoglobin, Oxyhämoglobin	11
b) Kohlenoxydhämoglobin	12
c) Methämoglobin	12
II. Häemocyanin, Oxyhäemocyanin	12
B. Hämine	13
C. Porphyrine	21
D. Gallenfarbstoffe.	33
Pyrrolderivate. Bearbeitet von Prof. Dr. phil. William Küster, Stuttgart	39
I. Einkernige Pyrrolderivate	39
II. Zweikernige Pyrrolderivate	71
A. Substitution in $\alpha\alpha'$ -Stellung	71
B. Substitution in $\beta\beta'$ -Stellung	80
C. Substitution in $\alpha\beta$ -Stellung	85
III. Vierkerniges Pyrrolderivat	87
IV. Monopyrryl-triphenylmethanderivate	87
Derivate der Maleinsäure	88
Nucleoproteide und Nucleinsäuren. Bearbeitet von Prof. Dr. med. S. J. Thannhauser, München	96
Nucleoproteide	96
Polynucleotide	96
A. Pflanzliche Nucleinsäuren	97
B. Tierische Nucleinsäuren	105
Nucleoside	109
Synthetische Glucoside der Purine. Künstliche Nucleoside.	111
Purinsubstanzen. Bearbeitet von Prof. Dr. med. S. J. Thannhauser, München	113
Purine	113
Pyrimidine	142
Sterine. Bearbeitet von Dr. phil. O. Dalmer, Göttingen	156
Cholesterin	156
Die Phytosterine	177
Die Gallensäuren. Bearbeitet von Dr. phil. F. Klänhardt, Bitterfeld.	182
Nachtrag	202
Kohlenhydrate. Bearbeitet von Prof. Dr. phil. Géza Zemplén, Budapest	213
Arbeiten allgemeinen Inhalts	213
Gummisubstanzen, Hemicellulosen, Pflanzenschleime, Huminstoffe. Bearbeitet von Prof. Dr. phil. Géza Zemplén, Budapest.	220
A. Gummisubstanzen.	220
B. Hemicellulosen	222
C. Pflanzenschleime	230
D. Pektinstoffe	233
E. Huminsubstanzen	237

	Seite
Stärke, Dextrine, Kohlenhydrate der Inulingruppe, Cellulosen usw. Bearbeitet von Prof. Dr. phil. Géza Zemplén, Budapest	240
Stärkearten	240
Dextrine	263
Kohlenhydrate der Inulingruppe	275
Cellulosen	283
Dextrine	311
Lignocellulosen und Lignin (Holzsubstanz)	328
Glykogen. Bearbeitet von Prof. Dr. phil. Géza Zemplén, Budapest	346
Die einfachen Zuckerarten. Bearbeitet von Prof. Dr. phil. Géza Zemplén, Budapest	357
Allgemeines	357
A. Monosaccharide	370
1. Diosen	370
2. Triosen	371
3. Tetrosen	375
A. Aldosen	375
B. Ketosen	376
4. Pentosen	376
A. Aldosen	378
B. Methylpentosen	390
5. Hexosen	397
A. Aldosen	397
B. Ketosen	529
Hexosen unbekannter Natur	552
6. Heptosen	552
A. Aldosen	552
B. Ketosen	553
Anhydrohexosen	555
Anhydrid einer nicht näher bekannten Ketose	561
B. Disaccharide	561
Einleitung	561
Hexosenderivate	567
Anhydrobiosen	625
C. Trisaccharide	628
Hexosenderivate	628
Anhydrotetrasaccharide	632
Abkömmlinge der einfachen Zuckerarten	633
Abkömmlinge der Monosaccharide	633
Abkömmlinge der Disaccharide	640
Schwefel- und selenhaltige Kohlenhydrate	645
Thioglucose und Verwandte	645
Schwefel- und selenhaltige Disaccharide	646
Schwefel- und selenhaltige Trisaccharide	654
Schwefel- und selenhaltige Tetrasaccharide	655
Anhang. Allgemeines über Alkohole und Säuren der Zuckerreihe	656
Alkohole der Kohlenhydrate	657
Tetrite, Erythrite	657
Pentite	660
Methylpentite	660
Hexite	661
Heptite	678
Alkohole mit mehr als sieben Kohlenstoffatomen	681
Säuren der Kohlenhydratreihe	681
Einbasische Säuren	682
Säuren der C ₄ -Reihe	682
Säuren der C ₅ -Reihe	683
Säuren der C ₆ -Reihe	687
Säuren der C ₇ -Reihe	698
Säuren der C ₁₂ -Reihe	700
Säuren der C ₁₃ -Reihe	700
Anhydrosäuren der Kohlenhydrate	701

	Seite
Zweibasische Säuren	701
Säuren der C ₅ -Reihe	701
Säuren der C ₆ -Reihe	702
Säuren der C ₇ -Reihe	713
Aldehydsäuren	714
Säuren der C ₅ -Reihe	714
Säuren der C ₆ -Reihe	717
Stickstoffhaltige Kohlenhydrate. Bearbeitet von Prof. Dr. phil. Géza Zemplén, Budapest	721
Hexosaminsäuren	736
Lyxohexosaminsäuren	739
Aminoheptonsäuren	741
Cyclosen. Bearbeitet von Prof. Dr. phil. Géza Zemplén, Budapest	743
Glucoside. Bearbeitet von Prof. Dr. phil. Géza Zemplén, Budapest	752
Einleitung	752
Künstliche Glucoside	759
Arabinoside	760
Xyloside	761
Rhamnoside	762
Mentholrhamnoside	767
Isorhamnoside	768
Glucose-Glucoside	769
Thioglucoside	807
Synthetische, stickstoffhaltige Glucoside	820
Mannoside	829
Galaktoside	829
Fructoside	835
Bioside	836
Polyoside	842
Natürliche Glucoside	843
Rhamnoside, Rhodeoside usw.	881
Anhang	890
Stickstoffhaltige natürliche Glucoside	892
Nicht näher bekannte cyanhaltige Glucoside	905
Glucoside unbekannter Natur	911
Nachträge. Bearbeitet von Prof. Dr. phil. Géza Zemplén, Budapest	913
Glucose	913
Cellobiose	915
Nachträge. Bearbeitet von Prof. Dr. phil. William Küster, Stuttgart.	916
Tierische Farbstoffe	916
Hämине	918
Gallenfarbstoffe	919
Pyrrolderivate	921
I. Einkernige Pyrrolderivate	921
II. Zweikernige Pyrrolderivate	929
A. Substitution in $\alpha\alpha'$ -Stellung	929
B. Substitution in $\beta\beta'$ -Stellung	930
Derivate in Maleinsäuren	931
Sachverzeichnis	932

Tierische Farbstoffe.

Von

William Küster-Stuttgart.

Einleitung.

Zusammenstellung der in den Abschnitten über „Blutfarbstoffe, Hämine, Porphyrine aus der prosthetischen Gruppe des Blutfarbstoffs, Gallenfarbstoffe und Derivate des Pyrrols und der Maleinsäure aufgeführten Verbindungen nach ihrer empirischen Zusammensetzung:

		Seite
	C₄.	
C ₄ H ₃ O ₂ N ₂ . . .	Maleinimid	88
	C₅.	
C ₅ H ₇ N	1. 2-Methylpyrrol	39
	2. 3-Methylpyrrol	41
C ₅ H ₅ O ₂ N . . .	Citraconimid	88
	C₆.	
C ₆ H ₉ N	1. 2, 3-Dimethylpyrrol (Bd. IX, S. 376)	44
	2. 2, 4 Dimethylpyrrol	48
	3. 2, 5-Dimethylpyrrol	61
C ₆ H ₇ O ₂ N . . .	1. 2-Methylpyrrol-3-carbonsäure	40
	2. 3-Methylpyrrol-4-(5?)carbonsäure	41
	3. Dimethylmaleinimid	89
C ₆ H ₈ O ₂ N ₂ . . .	Oxim des Dimethylmaleinimids	89
	C₇.	
C ₇ H ₈ O ₃	Methyläthylmaleinsäureanhydrid (Bd. VI, S. 265)	90
C ₇ H ₁₀ O ₄	α-β-Dimethylitakonsäure (Bd. VI, S. 266)	95
C ₇ H ₁₁ N	1. 3-Methyl-4-äthylpyrrol (Bd. IX, S. 368)	41
	2. 2, 3, 4-Trimethylpyrrol (Bd. IX, S. 377)	46
	3. 2, 3, 5-Trimethylpyrrol	65
C ₇ H ₉ ON	2, 5-Dimethylpyrrol-4-aldehyd	62
C ₇ H ₉ O ₂ N	1. 3, 5-Dimethylpyrrol-4-carbonsäure	55
	2. 2, 5-Dimethylpyrrol-4-carbonsäure	62
	3. 3, 5-Dimethylpyrrol-2-carbonsäure	50
	4. 2, 3-Dimethylpyrrol-4-(5?) carbonsäure	44
	5. Methyläthylmaleinimid (Bd. VI, S. 259; Bd. IX, S. 379)	89
C ₇ H ₁₀ O ₂ N ₂ . . .	Oxime des Methyläthylmaleinimids (Bd. VI, S. 259; Bd. IX, S. 368 und 379)	90
	C₈.	
C ₈ H ₈ O ₅	Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure (Bd. VI, S. 267; Bd. IX, S. 387)	93

		Seite
$C_8H_{10}O_3$	1. Diäthylmaleinsäureanhydrid	92
	2. Methylpropylmaleinsäureanhydrid	91
	3. Methylisopropylmaleinsäureanhydrid	92
$C_8H_{10}O_6$	Laeton der γ -Oxy- β - γ - ϵ -pentantricarbonsäure	95
$C_8H_{12}O_6$	1. Hämotricarbonsäure I (Bd. VI, S. 275; Bd. IX, S. 388)	
	2. Hämotricarbonsäure II (Bd. VI, S. 276)	
$C_8H_{12}O_7 + H_2O$	Hydrat der β -Oxy- β - γ - ϵ -pentantricarbonsäure	95
$C_8H_{13}N$	1. 2, 3-Dimethyl-4-äthylpyrrol (Bd. VI, S. 254; Bd. IX, S. 369)	42
	2. 3, 5-Dimethyl-4-äthylpyrrol (Bd. IX, S. 372)	59
	3. 2, 5-Dimethyl-4-äthylpyrrol	67
	4. 3, 5-Dimethyl-2-äthylpyrrol	56
	5. 3, 4-Dimethyl-2-äthylpyrrol	67
	6. 2, 3-Dimethyl-5-äthylpyrrol (Bd. IX, S. 378)	47
	7. Tetramethylpyrrol (Bd. IX, S. 378)	69
$C_8H_{13}N_3$	Hydrazon des 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol	52
$C_8H_{17}N$	1. 2, 3-Dimethyl-4-äthylpyrrolidin (Bd. IX, S. 370)	
	2. 3, 5-Dimethyl-4-äthylpyrrolidin	61
$C_8H_9O_4N$	1. Imid der dreibasischen Hämatinsäure (Bd. VI, S. 261; Bd. IX, S. 386)	92
	2. 3, 5-Dimethylpyrrol-2, 4-dicarbonsäure	55
	3. 2, 5-Dimethylpyrrol-3, 4-dicarbonsäure	64
$C_8H_{10}O_4N_2$	1. Oxim der Hämatinsäure (Bd. VI, S. 275; Bd. IX, S. 387)	
	2. Oxim der Kryptopyrrolcarbonsäure (Bd. IX, S. 406)	
	3. Oxim der Xanthopyrrolcarbonsäure (Bd. IX, S. 385)	
$C_8H_{11}ON$	1. 3, 5-Dimethyl-2-acetylpyrrol	50
	2. 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol	45
	3. 2, 3-Dimethyl-4-acetylpyrrol	52
	4. 2, 3, 5-Trimethylpyrrol-4-aldehyd	65
$C_8H_{11}O_2N$	1. 2, 3, 5-Trimethylpyrrol-4-carbonsäure	65
	2. 3, 5-Dimethylpyrrol-2-essigsäure	58
	3. Diäthylmaleinimid	92
	4. Methylpropylmaleinimid	91
	5. Methylisopropylmaleinimid	92
$C_8H_{12}NK$	Kaliumverbindung des Hämopyrrols (Bd. VI, S. 256)	
$C_8H_{10}ONBr$	1. 3, 5-Dimethyl-2-acetyl-4-Brompyrrol	51
	2. 3, 5-Dimethyl-4-acetyl-2-Brompyrrol	53
C_9 .		
$C_9H_{10}O_5$	Methylester des Anhydrids der Hämatinsäure	93
$C_9H_{10}N_2$	α -Dipyrrolymethan	71
$C_9H_{12}O_6$	Methylester der Hämatinsäure (Bd. VI, S. 270)	
$C_9H_{14}O_4$	Dimethylester der Methyläthylmaleinsäure	90
$C_9H_{15}N$	1. 2, 3, 5-Trimethyl-4-äthylpyrrol (Bd. IX, S. 374)	66
	2. 2, 3, 4-Trimethyl-5-äthylpyrrol (Bd. IX, S. 375)	70
	3. 3-Methyl-2, 5-diäthylpyrrol	68
	4. 3, 5-Dimethyl-2-propylpyrrol	57
$C_9H_{17}N$	Phyllopyrrolin	66
$C_9H_{19}N$	Phyllopyrrolidin (Bd. IX, S. 375)	
$C_9H_9O_8N$	Carboxylierte Hämatinsäure	94
$C_9H_{11}O_3N$	1. 3, 5-Dimethyl-2-acetylpyrrol-4-carbonsäure	51
	2. 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol-2-carbonsäure	53
	3. 2, 3-Dimethyl-4-acetylpyrrol-5-carbonsäure	44
$C_9H_{11}O_4N$	1. 3-Methyl-4-carboxyäthylpyrrol-5-carbonsäure	41
	2. Methylester des Imids der Hämatinsäure (Bd. VI, S. 265; Bd. IX, S. 387)	
$C_9H_{13}ON$	2, 3, 5-Trimethyl-4-acetylpyrrol	67
$C_9H_{13}O_2N$	1. 2, 3-Dimethylpyrrol-4-propionsäure (Bd. VI, S. 259 S.; Bd. IX, S. 380)	45
	2. 3, 5-Dimethylpyrrol-4-propionsäure (Bd. IX, S. 383, 406)	61

		Seite
$C_9H_{13}O_2N$. . .	3. 3, 5-Dimethylpyrrol-2-propionsäure	59
	4. 3, 5-Dimethyl-2-äthylpyrrol-4-carbonsäure	57
	5. 2, 5-Dimethylpyrrol-4-carbonsäureäthylester	62
	6. 3,5-Dimethylpyrrol-4-carbonsäureäthylester	55

 C_{10} .

$C_{10}H_{14}O_6$. . .	Äthylester der Hämatinsäure (Bd. VI, S. 271)	
$C_{10}H_{17}N$. . .	2, 3, 5-Trimethyl-4-propylpyrrol.	70
	2, 3-Dimethyl-4,5-diäthylpyrrol (Bd. IX, S. 378)	69
	3, 5-Dimethyl-2,4-diäthylpyrrol	68
$C_{10}H_9O_8N$. . .	3, 5-Diessigsäurepyrrol-2,4-dicarbonsäure.	70
$C_{10}H_{11}O_6N$. . .	Methylester der carboxylierten Hämatinsäure	94
$C_{10}H_{13}O_4N$. . .	2, 3-Dimethyl-4-carboxyäthylpyrrol-5-carbonsäure.	44
	3, 5-Dimethyl-4-carboxyäthylpyrrol-2-carbonsäure.	55
	2, 5-Dimethyl-4-carboxyäthylpyrrol-3-carbonsäure.	63
	Äthylester des Imids der Hämatinsäure (Bd. VI, S. 265)	
$C_{10}H_{15}O_2N$. . .	1. Trimethylpyrrol-4-propionsäure (Bd. IX, S. 407)	67
	2. Xanthopyrrolcarbonsäure (Bd. IX, S. 384)	
	3. Phonopyrrolcarbonsäure d. (Bd. IX, S. 385—386)	
	4. 3, 5-Dimethyl-2-propylpyrrol-4-carbonsäure	57
	5. 3-Methyl-5-äthylpyrrol-4-propionsäure (Bd. IX, S. 384).	67
	6. 2, 3, 5-Trimethylpyrrol-4-carbonsäureäthylester	66
	7. 2, 3-Dimethylpyrrol-4-propionsäuremethylester (Bd. VI, S. 260; Bd. IX, S. 382, 405)	46
	8. 3, 5-Dimethylpyrrol-4-propionsäuremethylester (Bd. IX, S. 384, 407)	

 C_{11} .

$C_{11}H_{16}O_6$. . .	Trimethylester der Hämatinsäure (Bd. VI, S. 271)	
$C_{11}H_{18}O_6$. . .	Trimethylester der Hämotricarbonsäure (Bd. VI, S. 277)	
$C_{11}H_{19}N$. . .	3-Methyl-2,4,5-Triäthylpyrrol (Bd. IX, S. 404)	70
$C_{11}H_{15}O_6N$. . .	3, 5-Dimethyl-4-carboxyäthylpyrrol-2-essigsäure	58
$C_{11}H_{17}ON$. . .	2, 3-Dimethyl-4-propionyl-5-äthylpyrrol	47
$C_{11}H_{17}O_2N$. . .	1. Phonopyrrolcarbonsäureäthylester (Bd. IX, S. 382)	
	2. 2, 3, 5-Trimethylpyrrol-4-propionsäuremethylester (Bd. IX, S. 407)	

 C_{12} .

$C_{12}H_{13}N_3$. . .	3, 5-Dimethylpyrrolazobenzol.	48
$C_{12}H_{15}N_3$. . .	Tripyrrol (Bd. I, S. 1392)	39
$C_{12}H_{18}O_6$. . .	Diäthylester der Hämatinsäure (Bd. VI, S. 273)	
$C_{12}H_{18}N_2$. . .	Bis-2, 3-Dimethylpyrrol (Bd. IX, S. 377)	
$C_{12}H_{20}O_4$. . .	Diäthylester der Methylpropylmaleinsäure.	91
$C_{12}H_{17}O_4N$. . .	1. 3, 5-Dimethylpyrrol-2,4-dicarbonsäureäthylester.	54
	2. 3, 5-Dimethylpyrrol-4-carboxyäthyl-2-propionsäure	59
	3. 2, 5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureäthylester.	63
$C_{12}H_{19}ON$. . .	3-Methyl-2, 5-diäthyl-4-propionylpyrrol	68
$C_{12}H_{13}O_3N_3S$. . .	3, 5-Dimethylpyrrolazobenzolsulfonsäure	49

 C_{13} .

$C_{13}H_{16}N_2$. . .	1. Bis(3, 5-dimethylpyrrol-2)methen.	72
	2. Bis(2, 5-dimethylpyrrol-4)methen.	80
$C_{13}H_{18}N_2$. . .	Bis(3,5-dimethylpyrrol)methan	80
$C_{13}H_{13}O_2N$. . .	1-Phenyl-2, 5-dimethylpyrrol-4-carbonsäure	64
$C_{13}H_{14}O_7N_4$. . .	Pikrat des 2,3,4-Trimethylpyrrol (Bd. IX, S. 378)	46
$C_{13}H_{16}N_3Cl$. . .	2, 3, 4-Trimethylazobenzolchlorhydrat	46
$C_{13}H_{17}N_2Cl$. . .	1. Chlorhydrat des Bis(2, 3-dimethylpyrrol-5)methen	72
	2. Chlorhydrat des Bis(2, 5-dimethylpyrrol-4)methen	80

		Seite
$C_{13}H_{15}O_3N_3S$	1. 2, 3, 5-Trimethylpyrrolazobenzolsulfonsäure	65
	2. 2, 3, 4-Trimethylpyrrolazobenzolsulfonsäure	47
$(C_{13}H_{17}O_4N_2Cl)$	Perchlorat des (2, 5, 2', 4'-tetramethylbispyrryl-4, 5')methen	85

 C_{14} .

$C_{14}H_{16}N_2$. . .	Kondensationsprodukt aus Pyrrol und Aceton	72
$C_{14}H_{17}N_3$. . .	Phenylhydrazon des 2, 3, 5-Trimethyl-4-pyrrolaldehyds	65
$C_{14}H_{22}O_6$. . .	Triäthylester der Hämatinsäure (Bd. VI, S. 273)	
$C_{14}H_{13}O_4N$. . .	Hämatinsäureanil (Bd. VI, S. 274)	
$C_{14}H_{14}O_2N_2$. . .	Tetramethylpyrocoll	49
$C_{14}H_{15}O_5N$. . .	Hämatinsäureanilid (Bd. VI, S. 274)	
$C_{14}H_{16}O_3N_2$. . .	Tetramethylpyrrolylpyrrolcarbonsäure	50
$C_{14}H_{16}O_7N_4$. . .	1. Pikrat des 3,4-Dimethyl-2-äthylpyrrols	67
	2. Pikrat des 2, 3-Dimethyl-4-äthylpyrrols (Bd. VI, S. 255; Bd. IX, S. 369)	
	3. Pikrat des 3, 5-Dimethyl-4-äthylpyrrols (Bd. IX, S. 372)	
	4. Pikrat des Tetramethylpyrrols	70
$C_{14}H_{16}O_8N_4$. . .	1. Styphnat des 3, 5-Dimethyl-4-äthylpyrrols	60
	2. Styphnat des 2, 3-Dimethyl-4-äthylpyrrols (Bd. IX, S. 369)	
$C_{14}H_{18}N_3Cl$. . .	Kryptopyrrolazobenzolchlorhydrat	60
$C_{14}H_{15}O_6N$. . .	2-Methylpyrrol-3, 4, 5-tricarbonsäureäthylester	40
$C_{14}H_{15}O_4N_3S$. . .	3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrolazobenzolsulfonsäure	53
$C_{14}H_{15}O_5N_3S$. . .	3, 5-Dimethyl-2-essigsäure-azobenzolsulfonsäure	58
$C_{14}H_{15}O_7N_4Cl$. . .	1. Chlorpikrat des 2,3-Dimethyl-4-äthylpyrrols (Bd. IX, S. 370)	
	2. Chlorpikrat des 3,5-Dimethyl-4-äthylpyrrols (Bd. IX, S. 372)	60
$C_{14}H_{17}O_3N_3S$. . .	1. 2, 3-Dimethyl-5-äthylpyrrolazobenzolsulfonsäure	47
	2. 2, 3-Dimethyl-4-äthylpyrrolazobenzolsulfonsäure (Bd. IX, 370)	43
	3. 3, 5-Dimethyl-4-äthylpyrrolazobenzolsulfonsäure	60
	4. 2, 5-Dimethyl-4-äthylpyrrolazobenzolsulfonsäure	68
	5. 3, 5-Dimethyl-2-äthylpyrrolazobenzolsulfonsäure	57

 C_{15} .

$C_{15}H_{22}N_2$. . .	Bis(2, 3, 5-Trimethylpyrryl)methan	81
$C_{15}H_{16}O_4N$. . .	1. o-Toluidid der Hämatinsäure	93
	2. p-Toluidid der Hämatinsäure	94
	3. Monomethylester des Hämatinsäureanils (Bd. VI, S. 274)	
$C_{15}H_{16}O_3N_2$. . .	Anhydrid des Bis(2, 3-dimethyl-4-carboxypyrryl-5)methan	73
$C_{15}H_{16}O_9N_4$. . .	1. Pikrat der Phonopyrrolcarbonsäure (Bd. VI, S. 260; Bd. IX, S. 381)	
	2. Pikrat der Isophonopyrrolcarbonsäure (Bd. IX, S. 384)	
$C_{15}H_{16}N_2Br_4$. . .	Farbstoff aus 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol	53
$C_{15}H_{18}O_5N_2$. . .	Hämiverdin (Bd. VI, S. 248)	
$C_{15}H_{18}O_7N_4$. . .	1. Pikrat des Phyllopyrrols (Bd. IX, S. 374)	
	2. Pikrat des 2, 3, 4-Trimethyl-5-äthylpyrrols (Bd. IX, S. 375)	
$C_{15}H_{20}O_5N_2$. . .	Ammonsalz des Monomethylesters des Hämatinsäureanilids (Bd. VI, S. 275)	
$C_{15}H_{17}O_5N_3S$. . .	1. Phonopyrrolcarbonsäureazobenzolsulfonsäure (Bd. IX, S. 381)	
	2. Kryptopyrrolcarbonsäureazobenzolsulfonsäure (Bd. IX, S. 381)	61
	3. 3, 5-Dimethylpyrrol-2-propionsäure-azobenzolsulfonsäure	59
$C_{15}H_{19}O_3N_3S$. . .	3-Methyl-2, 5-diäthylpyrrolazobenzolsulfonsäure	68
$C_{15}H_{19}O_5N_2Cl$. . .	Perchlorat des (2, 5, 2', 4'-tetramethyl-3'-acetyl-bis-pyrryl-4, 5')methen	85

 C_{16} .

$C_{16}H_{23}N_4$. . .	Ketazin des 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol	52
$C_{16}H_{26}N_2$. . .	Hämopyrrol e (Bd. IX, S. 375, 405)	
$C_{16}H_{13}O_3N$. . .	3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrolenphtalid	54

	Seite
$C_{16}H_{14}O_6N_2$.	Pyrocoll der 3, 5-Dimethyl-2, 4-pyrroldicarbonsäure 49
$C_{16}H_{15}O_2N$.	1. Phthalid des 2, 3-Dimethyl-4-äthylpyrrols (Bd. IX, S. 370)
	2. Phthalid des 3, 5-Dimethyl-4-äthylpyrrols (Bd. IX, S. 373)
$C_{16}H_{17}O_3N$.	Kryptopyrrolphenylketoncarbonsäure (Bd. IX, S. 373)
$C_{16}H_{18}O_4N_2$.	Biliverdin (Bd. VI, S. 284)
$C_{16}H_{19}O_9N_4$.	1. Pikrat des Phonopyrrolcarbonsäuremethylesters (Bd. IX, S. 384)
	2. Pikrat des Isophonopyrrolcarbonsäuremethylesters (Bd. IX, S. 384 u. 407)
	3. Pikrat der Xanthopyrrolcarbonsäure (Bd. IX, S. 385)
	4. Pikrat der 2, 3, 5-Trimethylpyrrol-4-propionsäure (Bd. IX, S. 386)
$C_{16}H_{20}N_4Br_2$.	Ketazin des 3, 5-Dimethyl-2-acetyl-4-brompyrrols 51
$C_{16}H_{20}O_7N_4$.	1. Pikrat des 2, 3, 5-Trimethyl-4-propylpyrrols 70
	2. Pikrat des 2, 3-Dimethyl-4, 5-diäthylpyrrols 69
	3. Pikrat des 3, 5-Dimethyl-2, 4-diäthylpyrrols 69
$C_{16}H_{21}N_2Br$.	Farbstoff aus Hämopyrrol 43
$C_{16}H_{21}O_2N_2Cl$	Chlorhydrat des (2, 5, 2', 4'-tetramethyl-3'-carboxyäthylbispyrrol-4, 5')methen 85
$C_{16}H_{24}N_2Cl_8Hg_5$	Quecksilberchlorid-Quecksilberdoppelsalz des Hämopyrrols (Bd. VI, S. 256)

 C_{17} .

$C_{17}H_{24}N_2$. . .	Bis(2, 3-Dimethyl-4-äthylpyrrol)methen (Bd. IX, S. 371) 73
$C_{17}H_{15}O_3N$.	Phonopyrrolcarbonsäurephthalid (Bd. IX, S. 381)
$C_{17}H_{20}O_2N_2$.	Bis(3, 5-dimethyl-4-acetylpyrrol-2)methen 73
$C_{17}H_{20}O_9N_4$.	Pikrat des Phonopyrrolcarbonsäureäthylesters (Bd. IX, S. 382)
$C_{17}H_{22}O_2N_2$.	1. Bis(3, 5-dimethyl-4-acetylpyrrol-2)methan 74
	2. Isomeres Bis(3, 5-dimethyl-4-acetylpyrrol-2)methan 74
	3. Bis(3, 5-dimethyl-2-acetylpyrrol-4)methan 82
$C_{17}H_{22}O_3N_2$.	Xanthobilirubinsäure (Bd. IX, S. 395) 37
$C_{17}H_{22}O_7N_4$.	Pikrat des 3-Methyl-2, 4, 5-triäthylpyrrols (Bd. IX, S. 404)
$C_{17}H_{21}O_3N_2$.	Bilirubinsäure (Bd. IX, S. 394)
$C_{17}H_{25}N_2Cl$.	Chlorhydrat des Bis(2, 3-dimethyl-4-äthylpyrrol)methen (Bd. IX, S. 371)
$C_{17}H_{28}O_2N_2$.	Hämatopyrrolidinsäure (Bd. VI, S. 254; Bd. IX, S. 366)
$C_{17}H_{21}O_2N_2Cl$	Chlorhydrat des Bis(3, 5-dimethyl-4-acetylpyrrol-2)methen 74

 C_{18} .

$C_{18}H_{15}O_4N$. .	Hämatinsäurenaphtylid 94
$C_{18}H_{18}N_5Cl$.	3, 5-Dimethylpyrrolbisazobenzol 49
$C_{18}H_{21}O_4N$. .	1-Phenyl-2, 5-dimethylpyrrol-3, 4-dicarbonsäureäthylester 64
$C_{18}H_{21}O_7N_5$.	Pikrat des Bis(2, 3-dimethylpyrrols) (Bd. IX, S. 377)
$C_{18}H_{24}O_2N_2$.	1. Bis(3, 5-dimethyl-2-acetylpyrrol)methylmethan 82
	2. Bis(3, 5-dimethyl-4-acetylpyrrol)methylmethan 74
$C_{18}H_{24}O_3N_2$.	1. (3, 5, 3' 5'-Tetramethyl-4-acetyl-4'-carboxyäthylbipyrryl)methan 76
	2. (3, 5, 3' 5'-Tetramethyl-2-acetyl-4'-carboxyäthylbipyrryl)methan 86
$C_{18}H_{25}O_8N$. .	3, 5-Diessigsäurepyrrol-2, 4-dicarbonsäuretetraäthylester 71
$C_{18}H_{20}O_6N_2Cl_6$	Hexachlorrubicinsäure 47
$C_{18}H_{21}O_4N_2Br$	Farbstoff aus 3, 5-Dimethylpyrrol-4-carbonsäureester 56

 C_{19} .

$C_{19}H_{19}N_5$. . .	3-Methyl-4-äthylpyrrolbisazobenzol 42
$C_{19}H_{21}O_7N_5$.	Pikrat des Bis(3, 5-dimethylpyrrol-4)methan 81
$C_{19}H_{24}ON_2$. .	1. α -Naphtylharnstoff des Isohämopyrrolidins (Bd. IX, S. 370)
	2. α -Naphtylharnstoff des Kryptopyrrolidins (Bd. IX, S. 373)
$C_{19}H_{24}O_2N_2$.	Bis(3, 5-dimethyl-2-acetylpyrrolvinyl)methan 83
$C_{19}H_{24}O_4N_2$.	Bis(2, 3-dimethyl-4-propionsäurepyrrol)methen (Bd. IX, S. 383) 75

		Seite
$C_{19}H_{26}O_3N_2$	(3, 5, 3', 5' - Tetramethyl-4-acetyl-4'-carboxyäthylpyrrol)methylmethan	77
$C_{19}H_{26}O_4N_2$	1. (2, 5, 3', 5' - Tetramethyl-3, 4'-dicarboxyäthyl-pyrrol)methan	86
	2. Bis(3, 5-dimethyl-4-carboxyäthylpyrrol-2)methan	77
	3. Bis(2, 5-dimethyl-4-carboxyäthylpyrrol-3)methan	83
$C_{19}H_{25}O_4N_2Cl$	Chlorhydrat des Bis(3, 5-dimethyl-4-carboxyäthylpyrrol-2)methen	77

 C_{20} .

$C_{20}H_{21}N_5$	Hämopyrrolbisazobenzol (Bd. VI, S. 256)	
$C_{20}H_{26}O_{11}$	Anhydrid des Monoäthylesters der Hämatinsäure (Bd. VI, S. 271)	
$C_{20}H_{22}O_5N_2$	Anilinsalz des Hämatinsäureanilids (Bd. VI, S. 274)	
$C_{20}H_{22}O_6N_2$	3, 5, 3', 5' - Tetramethyl-4, 4' - dicarboxyprocoll	56
$C_{20}H_{22}N_5Cl$	Chlorhydrat des Hämopyrrolbisazobenzol (Bd. VI, S. 257)	
$C_{20}H_{26}ON_2$	α -Naphtylharnstoff des Phyllopyrrolidins (Bd. IX, S. 375)	
$C_{20}H_{26}O_6N_2$	Bis(2, 3-dimethyl-4-propionsäurepyrrol)1, 2-dioxyäthen	76
$C_{20}H_{28}O_4N_2$	Bis(3, 5-dimethyl-4-carboxäthylpyrrol)methylmethan	75

 C_{21}

$C_{21}H_{24}N_5Cl$	Chlorhydrat des 3-Methyl-4-äthylpyrrolbisazo-p-toluols	42
$C_{21}H_{28}O_4N_2$	Bis(2, 3-dimethyl-4-propionsäuremethylester-pyrrol)methen (Bd. IX, S. 405)	
$C_{21}H_{29}O_4N_2Cl$	Chlorhydrat des Bis(2, 3-dimethyl-4-propionsäuremethylester-pyrrol)methen (Bd. IX, S. 406)	

 C_{22} .

$C_{22}H_{25}N_5$	Hämopyrrolbisazotoluol (Bd. VI, S. 258)	
$C_{22}H_{28}N_5Cl$	Chlorhydrat des Hämopyrrolbisazotoluols (Bd. VI, S. 258)	

 C_{23} .

$C_{23}H_{27}O_7N_5$	Pikrat des Bis(2, 3-dimethyl-4-äthylpyrrol)methen (Bd. IX, S. 404)	
----------------------	--	--

 C_{24} . C_{25} .

$C_{25}H_{29}O_6N_3$	1. Bis(3, 5-dimethyl-4-carboxyäthylpyrrol-2)-p-nitrophenylmethan	78
	2. Bis(2, 5-dimethyl-4-carboxyäthylpyrrol-3)-p-nitrophenylmethan	84
	3. Bis(2, 5-dimethyl-4-carboxyäthylpyrrol-3)-m-nitrophenylmethan	84
$C_{25}H_{30}O_4N_2$	1. Bis(3, 5-dimethyl-4-carboxyäthylpyrrol)phenylmethan	78
	2. Bis(2, 5-dimethyl-4-carboxyäthyl-pyrrol)phenylmethan	83
$C_{25}H_{30}O_5N_2$	Bis(2, 5-dimethyl-4-carboxyäthyl-pyrrol)-o-oxyphenylmethan	84
$C_{25}H_{31}O_2N_3$	Bis(3, 5-dimethyl-4-acetylpyrrol)-p-dimethylaminophenylmethan	78
$C_{25}H_{30}O_2N_3Cl_4Fe$	Chlorhydrat des Bis(3, 5-dimethyl-4-acetylpyrrol)-p-dimethylamino-phenylcarbinol-Eisenchlorid	79

 C_{26} .

$C_{26}H_{30}O_6N_2$	Bis(2, 5-dimethyl-4-carboxyäthylpyrrol)methylendioxyphenylmethan	84
$C_{26}H_{32}O_5N_2$	1. Bis(3, 5-dimethyl-4-carboxyäthylpyrrol)-p-methoxyphenylmethan	78
	2. Bis(2, 5-dimethyl-4-carboxyäthylpyrrol)-p-methoxyphenylmethan	84

 C_{27} .

$C_{27}H_{25}ON$	3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol-triphenylmethan	87
$C_{27}H_{31}O_{11}N_5$	Pikrat des Bis(3, 5-dimethyl-4-propionsäuremethylesterpyrrol)methen (Bd. IX, S. 406)	
$C_{27}H_{32}O_4N_2$	Bis(2, 5-dimethyl-4-carboxyäthylpyrrol)styrylmethan	84

	Seite
$C_{27}H_{35}O_4N_3$. . . 1. Bis (3, 5-dimethyl-4-carboxyäthylpyrryl)-p-dimethylaminophenylmethan	79
2. Bis (2, 5-dimethyl-4-carboxyäthyl-pyrryl)-p-dimethylaminophenylmethan	84
$C_{27}H_{34}O_4N_3Cl$ Chlorhydrat des Bis (3, 5-dimethyl-4-carboxyäthylpyrryl)-p-dimethylaminophenylmethen	80
$C_{27}H_{31}O_4N_3Cl_4Fe$ Eisenchloriddoppelsalz des Chlorhydrats des Bis (3, 5-dimethyl-4-carboxyäthylpyrryl)-p-dimethylaminophenylmethen	79

 C_{28} .

$C_{28}H_{26}O_5N_2$. . . β -Naphtylaminsalz des Hämatinsäurenaphtylids	94
$C_{28}H_{27}O_2N$. . . 3, 5-Dimethyl-4-carboxyäthylpyrryl-triphenylmethan	88
$C_{28}H_{32}O_4N_2$. . . Bis (2, 5-dimethyl-4-carboxyäthyl-pyrryl)-p-oxy-m-methoxyphenylmethan	84
$C_{28}H_{33}N_6Cl$. . . 1. Azofarbstoff aus rohem Hämapyrrol (Bd. VI, S. 258)	
2. Bis(3-methyl-4-äthylpyrrol)-bis-p-azotoluol (Bd. IX, S. 403)	

 C_{31} .

$C_{31}H_{36}N_4$. . . Ätioporphyrin	23
$C_{31}H_{34}N_4FeCl$. . . Ätiohämin	20

 C_{32} .

$C_{32}H_{34}O_7N_4$. . . Dehydrooxybilirubin (Bd. IX, S. 408)	
$C_{32}H_{36}O_8N_4$. . . Biliverdin (Bd. VI, S. 284)	
$C_{32}H_{33}O_6N_4Br_3$. . . Tribrombilirubin (Bd. VI, 282)	
$C_{32}H_{34}N_4O_2FeCl$. . . Phyllohämin (Bd. IX, S. 348)	20

 C_{33} .

$C_{33}H_{36}O_4N_4$. . . Hämaporphyrin (Bd. IX, S. 364)	28
$C_{33}H_{36}O_6N_4$. . . Bilirubin (Bd. VI, S. 277; Bd. IX, S. 388, 407)	33
$C_{33}H_{38}O_4N_4$. . . Mesoporphyrin (Bd. IX, S. 361, 403).	22
$C_{33}H_{38}O_6N_4$. . . Hämidoporphyrin (Bd. IX, S. 364).	28
$C_{33}H_{39}O_6N_5$. . . Bilirubinammonium	36
$C_{33}H_{40}O_6N_4$. . . Mesobilirubin.	36
$C_{33}H_{44}O_6N_4$. . . Mesobilirubinogen (Hemibilirubin) (Bd. IX, S. 391, 396)	37
$C_{33}H_{36}O_4N_4Cl_2$. . . Hämatoporphyrinchlorwasserstoffester (Bd. IX, S. 355)	25
$C_{33}H_{36}O_4N_4Br_2$. . . Hämatoporphyrinbromwasserstoffester (Bd. IX, S. 355)	
$C_{33}H_{37}O_4N_4Br_3$. . . Hämatoporphyrinbromwasserstoffesterbromhydrat (Bd. IX, S. 355)	
$C_{33}H_{38}O_4N_4Br_4$. . . Hämatoporphyrinbromwasserstoffesterdibromhydrat (Bd. IX, S. 355)	
$C_{33}H_{39}O_4N_4Br_5$. . . Hämatoporphyrinbromwasserstoffestertribromhydrat (Bd. IX, S. 356)	25
$C_{33}H_{32}O_5N_4FeK_3$. . . Mesohämatinkalium (Bd. IX, S. 348)	
$C_{33}H_{34}O_4N_4FeBr_3$. . . Brom-Hämindihydrobromid (Bd. IX, S. 350)	
$C_{33}H_{35}O_4N_4FeBr_4$. . . Brom-Hämintrihydrobromid (Bd. IX, S. 350)	
$C_{33}H_{36}O_4N_4FeCl_5$. . . Dihydro-dichlor-(chlor)hämindihydrochlorid (Bd. IX, S. 349)	
$C_{33}H_{37}O_4N_4FeCl_6$. . . Dihydro-dichlor-(chlor)hämintrihydrochlorid (Bd. IX, S. 349)	

 C_{34} .

$C_{34}H_{34}O_4N_4$. . . Porphyrin (Bd. IX, S. 360)	21
$C_{34}H_{36}O_6N_4$. . . Hämatoporphyrinanhydrid (Bd. VI, S. 247)	
$C_{34}H_{38}O_4N_4$. . . 1. Mesoporphyrin (Bd. VI, S. 250; Bd. IX, S. 361, 403)	22
2. Porphyrinogen	23
$C_{34}H_{38}O_6N_4$. . . Hämatoporphyrin (Bd. VI, S. 242; Bd. IX, S. 351, 402)	24
$C_{34}H_{42}O_4N_4$. . . 1. Mesoporphyrinogen (Bd. IX, S. 365)	23
2. Tetra(3, 5-dimethyl-4-acetyl-pyrryl)äthan	87

	Seite
$C_{34}H_{42}O_6N_4$	Hämatoporphyrinogen. 28
$C_{34}H_{31}O_4N_4Fe$	1. α -De(hydrochlorid)hämin (Bd. VI, S. 239; Bd. IX, S. 347) 16
	2. O-De(hydrochlorid)hämin 16
	3. N-De(hydrochlorid)hämin 16
	4. De(hydrobromid)hämin (Bd. IX, S. 401) 16
	5. Dehydrohämatin (Bd. VI, S. 234)
$C_{34}H_{33}O_5N_4Fe$	1. Hämatin (Bd. VI, S. 228) 13
	2. Hydroxyhämin 13
$C_{34}H_{34}O_4N_4Cl_4$	Tetrachlormesoporphyrin (Bd. IX, S. 362) 23
$C_{34}H_{36}O_4N_4Cl_6$	Dichlorhydrat des Tetrachlormesoporphyrins (Bd. IX, S. 363)
$C_{34}H_{36}O_4N_4Br_6$	Dibromhydrat des Tetrabrommesoporphyrins 22
$C_{34}H_{40}O_4N_4Cl_2$	Dichlorhydrat des Mesoporphyrins (Bd. VI, S. 251; Bd. IX, S. 361, 403)
$C_{34}H_{40}O_6N_4Cl_2$	Dichlorhydrat des Hämatoporphyrins (Bd. VI, S. 245; Bd. IX, S. 354)
$C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$	(Chlor)Hämin (Bd. VI, S. 234; Bd. IX, S. 401) 14
$C_{34}H_{32}O_4N_4FeBr$	1. α -(Brom)Hämin (Bd. VI, S. 241; Bd. IX, S. 401) 15
	2. β -(Brom)Hämin (Bd. IX, S. 401) 16
$C_{34}H_{32}O_4N_4FeJ$	(Jod)Hämin (Bd. VI, S. 241)
$C_{34}H_{32}O_4N_4MnCl$	Komplexes Chlormanganisalz des Porphyrins (Bd. VI, S. 242)
$C_{34}H_{36}O_4N_4FeCl$	Mesohämin (Bd. VI, S. 241; Bd. IX, S. 348) 21

 C_{35} .

$C_{35}H_{40}O_4N_4$	Hämaporphyrindimethylester (Bd. IX, S. 365)
$C_{35}H_{40}O_6N_4$	Monoacetylhämatoporphyrin (Bd. IX, S. 359)
$C_{35}H_{42}O_6N_4$	Hämatoporphyrindimethyläther (Bd. IX, S. 358) 25
$C_{35}H_{33}O_4N_4Fe$	β -Monomethyl-de(hydrochlorid)hämin (Bd. IX, S. 347) 19
$C_{35}H_{35}O_5N_4Fe$	1. Methylhämatin (Bd. IX, S. 341) 13
	2. β -Monomethylhydroxyhämin 18
$C_{35}H_{37}O_5N_4Fe$	Hämatindimethylester (Bd. IX, S. 341) 13
$C_{35}H_{39}O_5N_4Fe$	Mesohämatindimethylester (Bd. IX, S. 342)
$C_{35}H_{39}O_6N_4Br$	Monoacetylhämatoporphyrinbromwasserstoffester (Bd. IX, S. 359)
$C_{35}H_{42}O_6N_4Cl_2$	Hämatoporphyrinmonomethylätherdichlorhydrat (Bd. IX, S. 357)
$C_{35}H_{34}O_4N_4FeCl$	β -Monomethyl(chlor)hämin (Bd. IX, S. 345) 17
$C_{35}H_{34}O_4N_4FeBr$	β -Monomethyl(brom)hämin (Bd. IX, S. 402) 17
$C_{35}H_{38}O_4N_4FeCl$	Mesohämindimethylester (Bd. IX, S. 349)

 C_{36} .

$C_{36}H_{36}O_8N_4$	Kotporphyrin 28
$C_{36}H_{40}O_5N_4$	Anhydrohämatoporphyrindimethylester (Bd. IX, S. 360)
$C_{36}H_{42}O_6N_4$	1. Hämatoporphyrindimethylester (Bd. IX, S. 356) 24
	2. Hämatoporphyrindimethyläther (Bd. IX, S. 357) 25
$C_{36}H_{34}O_8N_4Cl_6$	Dichlorhydrat des Tetrachlorkotporphyrins 30
$C_{36}H_{34}O_8N_4Cu$	Komplexes Kupfersalz des Kotporphyrins 29
$C_{36}H_{36}O_6N_4Fe$	Monomethyl(formyl)hämin 18
$C_{36}H_{37}O_5N_4Fe$	Dimethylester des (Hydroxy)Hämins (Bd. IX, S. 348) 19
$C_{36}H_{40}O_6N_4Cu$	Komplexes Kupfersalz des Hämatoporphyrindimethyläthers 25
$C_{36}H_{41}O_7N_4Fe$	1. Dihydro-dimethoxy-(hydroxy)hämin 19
	2. Dihydro-dioxy(hydroxy)hämindimethylester 20
$C_{36}H_{44}O_6N_4Cl_2$	Dichlorhydrat des Hämatoporphyrinmonoäthyläthers 26
$C_{36}H_{36}O_4N_4FeCl$	1. β -Monoäthyl(chlor)hämin (Bd. VI, S. 239) 17
	2. Dimethyl(chlor)hämin (Bd. VI, S. 238; Bd. IX, S. 345)
$C_{36}H_{36}O_4N_4FeBr$	1. β -Monoäthyl(brom)hämin (Bd. IX, S. 402) 17
	2. Dimethyl(brom)hämin (Bd. IX, S. 350, 401)
$C_{36}H_{36}O_4N_4FeBr_3$	Dimethyl(brom)hämindibromid (Bd. IX, S. 351)
$C_{36}H_{40}O_6N_4FeCl$	Dihydro-dimethoxy-(chlor)hämin (Bd. IX, S. 347)

C_{37} .

$C_{37}H_{36}O_{10}N_4$	Vierbasisches Porphyrin	31
$C_{37}H_{46}O_8N_4$	Tetramethylhämatoporphyrin (Bd. IX, S. 358)	27
$C_{37}H_{38}O_4N_4FeBr$	β -Monomethyl-monoäthyl(brom)hämin	18
$C_{37}H_{38}O_4N_4FeCl_2$	Dimethyl(chlor)häminmethylchlorid (Bd. IX, S. 346)	
$C_{37}H_{42}O_6N_4FeCl$	Monomethylester des Dihydro-dimethoxy(chlor)hämin	19

 C_{38} .

$C_{38}H_{46}O_4N_4$	Diäthylester des Mesoporphyrins (Bd. VI, S. 253)	
$C_{38}H_{46}O_6N_4$	1. Tetramethylhämatoporphyrin (Bd. IX, S. 246; Bd. IX, S. 358)	27
	2. Diäthylester des Hämatoporphyrins	24
	3. Diäthyläther des Hämatoporphyrins	26
	4. Betaïn des Diäthyläthers des Hämatoporphyrins	26
$C_{38}H_{37}O_6N_6Br_3$	Tribrombenzolzobilirubin (Bd. VI, S. 283)	
$C_{38}H_{42}O_8N_4Ag_3$	Silbersalz des Hämatoporphyrindiäthyläthers	26
$C_{38}H_{44}O_4N_4Br_6$	Dibromhydrat des Tetrabrommesoporphyrindiäthylesters	23
$C_{38}H_{44}O_6N_4Cu$	Komplexes Kupfersalz des Tetramethylhämatoporphyrins	27
$C_{38}H_{46}O_6N_4Cl_2$	Dichlorhydrat des Hämatoporphyrindiäthyläthers	26
$C_{38}H_{40}O_4N_4FeCl$	Diäthylester des (Chlor)hämins (Bd. VI, S. 239)	
$C_{38}H_{44}O_6N_4FeCl$	Dimethylester des Dihydro-dimethoxy(brom)hämins	19

 C_{39} .

$C_{39}H_{40}O_6N_6$	Bilirubinmonoazobenzol	35
$C_{39}H_{42}O_8N_4$	Kotporphyrintrimethylester	29
$C_{39}H_{40}O_8N_4Br_6$	Dibromhydrat des Tetrabromkotporphyrintrimethylesters	30
$C_{39}H_{40}O_8N_4Cu$	Komplexes Kupfersalz des Kotporphyrintrimethylesters	29
$C_{39}H_{40}O_8N_4Zn$	Komplexes Zinksalz des Kotporphyrintrimethylesters	29
$C_{39}H_{40}O_8N_4FeCl$	Komplexes Chlorferrisalz des Kotporphyrintrimethylesters	30
$C_{39}H_{42}O_4N_4FeCl$	Monoisoamylester des (Chlor)Hämins (Bd. VI, S. 239)	

 C_{40} .

$C_{40}H_{36}O_{16}N_4$	Urinporphyrin	31
$C_{40}H_{42}O_7N_6$	Acetophenonmonoazobilirubin (Bd. VI, S. 283)	
$C_{40}H_{50}O_6N_4$	Dimethylester des Hämatoporphyrindiäthyläthers	27

 C_{42} .

$C_{42}H_{48}O_8N_4$	Kotporphyrintriäthylester	30
$C_{42}H_{54}O_6N_4$	Diäthylester des Hämatoporphyrindiäthyläthers	27
	Tetraäthylhämatoporphyrin (Bd. VI, S. 247).	27

 C_{44} .

$C_{44}H_{34}O_6N_8Br_6$	Tribrombenzoldisazobilirubin (Bd. VI, S. 283)	
--------------------------	---	--

 C_{45} .

$C_{45}H_{44}O_6N_8$	Bisazobenzolbilirubin	35
----------------------	---------------------------------	----

 C_{46} .

$C_{46}H_{44}O_3N_6FeBr$	Dihydro-hydroxy-anilido(brom)häminanil	20
--------------------------	--	----

 C_{47} .

$C_{47}H_{50}O_{16}N_4$	Heptamethylester des Urinporphyrins	32
$C_{47}H_{46}O_{16}N_4Cu$	Komplexes Kupfersalz des Urinporphyrinheptamethylesters	32
$C_{47}H_{46}O_{16}N_4Zn$	Komplexes Zinksalz des Urinporphyrinheptamethylesters	32
$C_{47}H_{48}O_{16}N_4Cl_6$	Dichlorhydrat des Tetrachlorurinprophyrinheptamethylesters	33
$C_{47}H_{48}O_{16}N_4FeCl$	Komplexes Chlorferrisalz des Urinporphyrinheptamethylesters	32

C_{48} .	
$C_{48}H_{48}N_8O_8$	Acetophenondisazobilirubin (Bd. VI, S. 282)
C_{54} .	
$C_{54}H_{64}O_{16}N_4$	Heptaäthylester des Urinporphyrins 33
C_{66} .	
$C_{66}H_{74}O_{11}N_8$	Häminoporphyrin (Bd. IX, S. 363) 28
$C_{610}H_{1005}O_{180}N_{156}S_3Fe$	Kohlenoxydhämoglobin vom Schwein (Bd. VI, S. 208). 12
$C_{637}H_{1025}O_{190}N_{164}S_3Fe$	Kohlenoxydhämoglobin vom Hund (Bd. VI, S. 208)
$C_{648}H_{1040}O_{177}N_{178}S_2Fe$	Oxyhämoglobin vom Pferd (Bd. VI, S. 189) 11
$C_{712}H_{1130}O_{245}N_{214}S_2Fe$	Oxyhämoglobin vom Pferd (Bd. VI, S. 189)
$C_{724}H_{985}O_{210}N_{183}S_4Mn$	Pinnaglobin (Bd. VI, S. 223)
$C_{758}H_{1203}O_{218}N_{195}S_3Fe$	Oxyhämoglobin vom Hund (Bd. VI, S. 189)
$C_{759}H_{1208}O_{204}N_{210}S_2Fe$	Oxyhämoglobin vom Rind (Bd. VI, S. 189)
$C_{867}H_{1363}O_{256}N_{223}S_4Cu$	Hämocyanin (Bd. VI, S. 221). 12

A. Blutfarbstoffe.

I. a) Hämoglobin, Oxyhämoglobin

(Bd. VI, S. 188, 292; Bd. IX, S. 331, 399).

Vorkommen: Außer in Solen legumen kommt Hämoglobin noch in folgenden Weichtieren vor: *Cardita sulcata*, *Pactunculus glyceimeris*, *Capsa fragilis*, *Tallina planta*¹⁾).

Bildung: Eine anregende Wirkung zur Bildung von Hämoglobin geht von Hämopoietinen aus²⁾. Chininsalze wirken nach Aderlässen hindernd³⁾, vielleicht hämolytisch⁴⁾, beim Aufenthalt in komprimierter Luft (2 Atm. Überdruck) stellt sich eine Verminderung der Zahl der Blutkörper und des Gehalts an Hämoglobin ein (Versuche an Hunden und Affen)⁵⁾.

Darstellung von Oxyhämoglobin: Mit Glasperlen defibriniertes Blut wird zentrifugiert, die Blutkörper mehrmals mit physiologischer Kochsalzlösung gewaschen, dann mit möglichst wenig Äther lackfarben gemacht und der Äther durch einen Luftstrom entfernt. Nach Zusatz der gleichen Menge frisch gefällten Aluminiumhydroxyds, wodurch u. a. alle Stromata gefällt werden, läßt sich die Lösung filtrieren. Das klare Filtrat wird bei 0° mit Alkohol bis zu 20–30% versetzt, worauf das Oxyhämoglobin auskrystallisiert und durch Ausschleudern abgetrennt werden kann. Die Entfernung der Mutterlauge gelingt durch Waschen mit 25proz. Alkohol bei 0°⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: 1 g Hämoglobin bindet 1,33 ccm O₂ in sodaalkalischer Lösung bei Zimmertemperatur und mittlerem Luftdruck⁷⁾. Es verbindet sich auch mit Kohlendioxyd⁸⁾, die Aufnahme ist von der Reaktion abhängig und findet statt bei $p_H = 6,37 - 7^9)$. Nach Erhitzen von getrocknetem Hämoglobin auf 110–130° bleibt es völlig löslich, die Hitzeagulation ist also eine Reaktion zwischen Wasser und Protein. Das natürliche Hämoglobin ist eine Alkaliverbindung, durch Dialyse entsteht die amphotere Hämoglobinsäure, daneben Methämoglobin¹⁰⁾. Die Aufnahme des Sauerstoffs findet durch das Eisen statt, Hämoglobin (Hb) ist $= R \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Fe} \end{array}$, Oxyhämoglobin $= R \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Fe} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \end{array} \end{array}$ ¹¹⁾. Hydrazin greift den organischen Teil des Hämoglobins an, läßt sich daher zur Reduktion des Oxyhämoglobins nicht benutzen¹²⁾. Gegenwart von Kohlendioxyd ist der Reduktion günstig, Gegenwart von Sauerstoff der Abgabe von Kohlendioxyd¹³⁾¹⁴⁾. Die Lichtabsorption neutraler Lö-

¹⁾ Raffaele Paladino, Biochem. Zeitschrift. **22**, 495 [1909].

²⁾ Camillo Gibelli, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. **65**, 284 [1911].

³⁾ Domenico De Sandro, Riforma Medica 1911, Nr. 6; Jahresber. f. Tierchem. **41**, 135 [1911].

⁴⁾ J. P. Schneider, Journ. of the Americ. med. assoc. **74**, Nr. 26, S. 1759 [1927]; Berichte über die ges. Physiol. **5**, 83.

⁵⁾ Adele Bornstein, Pflügers Archiv d. Physiol. **138**, 609 [1911].

⁶⁾ W. H. Welker u. Ch. Spr. Williamson, Journ. of biol. Chemistry **41**, 75 [1920].
Fr. H. Howard, Journ. of biol. Chemistry **41**, 537 [1920].

⁷⁾ R. Wertheimer, Biochem. Zeitschr. **106**, 12 [1920].

⁸⁾ G. A. Buckmaster, Journ. of Physiol. **51**, 164; Jahresber. f. Tierchem. **47**, 69 [1917].

⁹⁾ H. Straub u. Kl. Maier, Biochem. Zeitschr. **90**, 305 [1918].

¹⁰⁾ Filippo Bottazzi, Archiv Fisiol. **11**, 397; Jahresber. f. Tierchem. **43**, 97 [1913].

¹¹⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **66**, 232 [1910].

¹²⁾ E. Letsche, Zeitschr. f. physiol. Chemie **67**, 177 [1910]; vgl. dagegen G. A. Buckmaster, Journ. of Physiol. **46**, Proc. XLVIII–XLIX; Jahresber. f. Tierchemie **43**, 98 [1913].

¹³⁾ Jos. Barcroft u. W. O. R. King, Journ. of Physiol. **39**, 374 [1909].

¹⁴⁾ Joh. Christiansen, Douglas u. Haldane, Journ. of Physiol. **47**, Proc. II; Jahresber. f. Tierchemie **43**, 166 [1913].

sungen von Oxyhämoglobin unterscheidet sich nur sehr wenig von der der sodaalkalischen, der Unterschied ist der Beimischung geringer Mengen von Methämoglobin zuzuschreiben¹⁾.

I. b) Kohlenoxydhämoglobin (Bd. VI, S. 208; Bd. IX, S. 335, 400).

Nachweis: Durch die Formalinprobe von Wachholz und Liebmann läßt sich ein Gehalt bis zu 15% Kohlenoxydhämoglobin im Blut nachweisen²⁾.

I. c) Methämoglobin (Bd. VI, S. 215; Bd. IX, S. 336, 400).

Methämoglobin enthält dreiwertiges Eisen ($R \text{ } \bigg\rangle \text{Fe-OH}$), die prosthetische Gruppe ist nicht als Hämatin, sondern als „Hydroxyhäm“ zu bezeichnen³⁾.

Bildung: Oxyhämoglobin wird durch m-Dinitrobenzol und Acetanilid, wobei Hydroxylaminderivate (m-Nitrophenylhydroxylamin bzw. Acetylphenylhydroxylamin) entstehen, in Methämoglobin übergeführt⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Absorptionsmaxima liegen für neutrales Methämoglobin bei 630,4 μ im Rot, bei 499,2 μ im Blau. Zwischen Rot und Blau liegen bei reinem, neutralen Methämoglobin keine Streifen. Bei sodaalkalischer Lösung fehlt ein Absorptionsmaximum im Rot, die beiden Maxima in Grün und Gelb liegen genau an der gleichen Stelle wie beim Oxyhämoglobin. Der Quotient der Absorptionsverhältnisswerte q für die Spektralausschnitte eines Martens-Grünbaumschen Spektrophotometers $\mu = 565,6 - 556,1$ resp. 541,4—533,7 ist bei neutralem Methämoglobin $\frac{0,00451}{0,00274} \geq 1,64$, für sodaalkalisches Methämoglobin $\frac{0,002095}{0,001725} = 1,215$.

Die Differenz gegenüber früheren Messungen ($q = 1,58$ resp. 1,18) wird mit der Beobachtung erklärt, daß der Quotient beim Stehen der Lösung abnimmt, und zwar am 2. Streifen im Grün schneller als im Zwischenraum zwischen den zwei Streifen⁶⁾.

Quantitative Bestimmung: Durch Messung des bei der Einwirkung von Ferricyankalium frei werdenden Sauerstoffs und durch Bestimmung des nach der Oxydation vorhandenen Gesamtmethämoglobins läßt sich der Gehalt an Oxy- und Methämoglobin in einer Blutprobe feststellen⁷⁾.

II. Häemocyanin, Oxyhäemocyanin (Bd. VI, S. 221; Bd. IX, S. 338, 400).

Vorkommen: Im Blut von *Limulus polyphemus* findet sich ein amorphes, gegen Säuren sehr empfindliches Häemocyanin, das 0,3% Kupfer enthält; in der Zusammensetzung des organischen Teils weicht es stark vom Häemocyanin aus *Oktopus*blut ab⁸⁾. Im Blut der Crustaceen findet sich neben Häemocyanin ein rotes Pigment⁹⁾.

Physikalische Eigenschaften: Oxyhäemocyanin weist ein charakteristisches Band für $\lambda = 571-581 \mu$ bei alkalischer Reaktion auf⁹⁾.

¹⁾ P. Hary, Biochem. Zeitschr. **82**, 229 [1917]; **95**, 257 [1919].

²⁾ H. Katz, Wiener klin. Wochenschr. **31**, 526 [1918]; Jahresber. f. Tierchem. **26**, 830 [1896]; **48**, 80 [1918].

³⁾ W. Küster, Bericht d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 627 [1920].

⁴⁾ W. Lipschitz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **109**, 189 [1920].

⁵⁾ Ph. Ellinger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **111**, 86 [1920].

⁶⁾ P. Hari, Biochem. Zeitschr. **103**, 271 [1920].

⁷⁾ W. S. M. Ellroy, Journ. of biol. Chemistry **42**, 297 [1920].

⁸⁾ C. L. Alsberg u. E. D. Clark, Journ. of biol. Chemistry **8**, 1 [1910].

⁹⁾ Ch. Dhéré u. A. Burdel, Journ. de physiol. et de pathol. gén. **18**, 685 [1920].

B. Hämine.

Hämatin (Bd. VI, S. 228; Bd. IX, S. 340).

Als Hämatin ist allein der durch Einwirkung wässriger Lauge auf Hämin entstehende Stoff zu bezeichnen. Er enthält dreiwertiges Eisen¹⁾, und zwar im Anionogen²⁾. Bei der angegebenen Darstellung tritt eine Umlagerung im Molekül ein, bei der sich das Eisen durch Wassereinlagerung von einem Stickstoffatom trennt. Das in Lösung gehende Natriumsalz ist also $C_{34}H_{33}Na_2O_6N_4Fe$ zusammengesetzt. Beim Stehen dieser Lösung tritt eine weitere Veränderung (Polymerisation) ein¹⁾. Beim Ansäuern findet wieder Wasserabspaltung und zwar nach verschiedenen Richtungen statt, so daß das Hämatin ein Gemisch verschiedener Stoffe vorstellt. Das Hämatin ist also ein Kunstprodukt und nicht als prosthetische Gruppe des Blutfarbstoffs aufzufassen²⁾.

Vorkommen: Als Hämatin wird auch das bei pathologischen Zuständen im menschlichen Blutserum³⁾, sowie bei Vergiftung mit Chloraten⁴⁾ oder Bromaten auftretende Blutfarbstoffderivat bezeichnet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hämatin wirkt auf Wasserstoffperoxyd zerlegend ein⁵⁾, gibt mit Piperidin Krystalle⁶⁾.

Aus der siedenden methylalkoholisch-schwefelsauren Lösung des Hämatins wird durch Salzsäure ein dimethyliertes Pseudohämin gefällt⁷⁾.

Monomethylhämatin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus der siedenden methylalkoholisch-schwefelsauren Lösung wird durch Salzsäure ein dimethyliertes Pseudohämin gefällt⁸⁾.

Hydroxy-Hämin.

Mol.-Gewicht: 633,2.

Zusammensetzung: 64,44% C, 5,25% H, 8,55% N, 8,82% Fe, 12,63% H.



Als Hydroxyhämin wird die prosthetische Gruppe des Methämoglobins bezeichnet, das Verdauungshämatin von Zeynek (Bd. VI, S. 229) dürfte als Hydroxyhämin anzusprechen sein. Es entspricht dem Hämin, d. h. es enthält das Eisen im Kationogen und läßt sich durch Salzsäure in Hämin überführen. Es entsteht auch primär bei der Einwirkung von Basen, namentlich von organischen (Anilin, Pyridin, Chinin) auf Hämin, wandelt sich aber leicht in einen isomeren Stoff um, der das Hydroxyl innerhalb des eisenhaltigen Komplexes enthält⁹⁾.

Dimethylester des Hydroxyhämins (Bd. IX, S. 341).

(Hämatindimethylester.)

Mol.-Gewicht: 661,36.

Zusammensetzung: 65,35% C, 5,64% H, 12,10% O, 8,47% N, 8,44% Fe, 4,54% CH_3 .



Darstellung: Der Dimethylester des Hämins tauscht beim Verreiben mit methylalkoholischer Kalilauge das Chlor gegen Hydroxyl ohne Umlagerung zu erleiden aus. Der ent-

¹⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **66**, 232 [1910].

²⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **110**, 110 [1920].

³⁾ O. Schumm, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 171 [1913]; **97**, 32 [1916].

⁴⁾ Joh. Feigl, Biochem. Zeitschr. **74**, 394 [1916]; **85**, 171 [1918]; E. Caesar, Biochem. Zeitschr. **89**, 1 [1918].

⁵⁾ E. Salkowski, Biochem. Zeitschr. **32**, 345 [1911].

⁶⁾ E. Kalmus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **70**, 217 [1911].

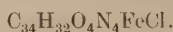
⁷⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 156 [1912].

⁸⁾ W. Küster u. A. Greiner, Zeitschr. f. physiol. Chemie **86**, 185 [1912].

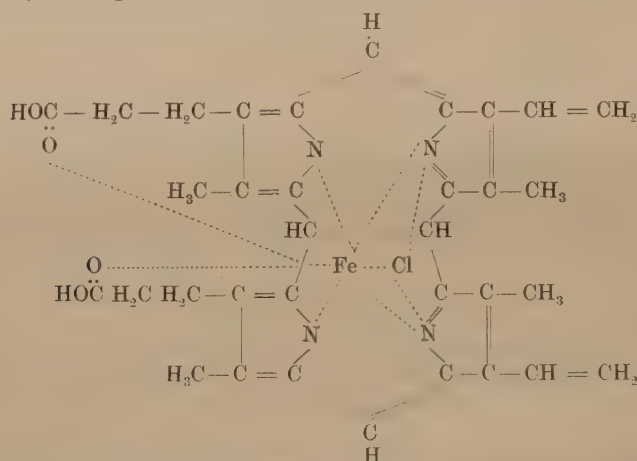
⁹⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 46 [1917]; **110**, 93 [1920].

standene Dimethylester des Hydroxyhämins läßt sich in Äther überführen, welche Lösung rot und gelb tingiert. Nach starkem Einengen krystallisiert er in dunklen Prismen von metallischem Glanz aus; er ist in den Alkoholen, in Äther, Aceton und Chloroform leicht löslich und geht durch Salzsäure wieder in Dimethylhämin über¹⁾.

Hämin (Chlor-Hämin) (Bd. VI, S. 234; Bd. IX, S. 342, 401).



Zur Konstitution: Mit Rücksicht auf die Beobachtung von Piloty, wonach bei der Reduktion des Hämins eine in α -Stellung äthylierte Hämpyrrolocarbonsäure entsteht, wird von W. Küster²⁾ das folgende Formelbild gegeben:



„Hämin“ tritt in zwei Modifikationen auf, die als α - und β -Hämin unterschieden werden. Die Bildung der einen oder der anderen wird einmal durch die Beschaffenheit des Blutes und dann von der Art des Lösungsmittels bedingt, das zur Extraktion des zersetzten Blutfarbstoffs benutzt wird³⁾. Hämin enthält dreiwertiges Eisen⁴⁾; das Chlor ist an das Eisen gebunden und als Anionogen des Moleküls anzusprechen, da es in wasserfreiem Pyridin oder Benzonitril gelöst eine geringe Leitfähigkeit aufweist, die nicht mit den Carboxylen zusammenhängt, doch steht diese Form im Gleichgewicht mit einer anderen, die als inneres Salz zu bezeichnen ist⁵⁾. In beiden Formen hat das Eisen, als Zentralatom gedacht, die Koordinationszahl „6“; in der ersteren sind die Koordinationsstellen durch zwei dreiwertige und zwei fünfwertige Stickstoffatome, sowie durch zwei Carboxyle besetzt, in der β -Form befindet sich nur das eine Carboxyl in der Sphäre des Eisens.

Die **Darstellung von α -Hämin** erfolgt nach der Eisessigmethode von Schalfejeff, das frische, defibrierte Blut junger Ochsen gibt die besten Resultate (4–5 g aus einem Liter).

Die **Reinigung (Umscheidung)** des Rohhämins geschieht durch Eintragen der mit Hilfe von Chinin resp. Pyridin und Chloroform bewirkten Lösung in Eisessig von 110°⁶⁾. Hierbei wurde die Umwandlung in β -Hämin beobachtet, sobald das Hämin aus dem Blut alter Tiere hergestellt worden war⁷⁾. Das Acetonhämin von Zaleski⁸⁾ läßt sich in α -Hämin überführen, ebenso β -Hämin, das mittels Äthylalkohol aus dem Blut junger Ochsen hergestellt ist und nur etwa 1% Äthyl enthält⁹⁾.

¹⁾ R. Willstätter u. M. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 491 [1913].

²⁾ W. Küster, Archiv d. Pharmazie **253**, 472 [1915].

³⁾ W. Küster, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **29**, 99 [1919].

⁴⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **66**, 232 [1910].

⁵⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **110**, 93 [1920]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 623 [1920].

⁶⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **40**, 394 [1904].

⁷⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **109**, 117 [1920].

⁸⁾ J. Zaleski u. J. Merunowicz, Bull. de l'Acad. des sciences de Cracovie, Juli 1907, S. 633.

⁹⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 67 [1917].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hämin löst sich in drei Molekeln Natronlauge oder Soda, nicht in primärem Carbonat oder Phosphat, im sekundären Phosphat ist es nur in der Wärme löslich; beim Lösen bildet sich Hämatin¹⁾. Mit verdünnten Säuren bildet Hämin keine Salze; konzentrierte Salzsäure nimmt bei höherer Temperatur allmählich Eisen heraus, aber viel langsamer als aus Hämatin oder aus De(hydrochlorid)hämin¹⁾. Diazomethan methyliert α -Hämin nur in geringem Maße²⁾.

Durch Reduktion mit Natriumamalgam entsteht eine farblose Lösung, die keine Reaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd gibt; an der Luft findet Rotfärbung unter Bildung eines Porphyrins statt, das mit Hämatoporphyrin nicht identisch ist³⁾. Durch Einwirkung von Kaliumäthylat bei 225° wird Hämin zu Mesohämin reduziert⁴⁾, denselben Erfolg hat die Reduktion mit methylalkoholischer Kalilauge unter Zusatz von Pyridin⁵⁾. Die Einwirkung von Natronlauge auf Hämoglobin verändert die prosthetische Gruppe nicht in Hämatin, aus dem Koagulum läßt sich „Hämin“ gewinnen⁶⁾.

α -Brom-Hämin (Bd. VI, S. 241; Bd. IX, S. 350—401).



Die **Darstellung** geschieht direkt aus Blut nach Schalfjeff oder aus α -Chlorhämin durch Umscheidung mit Hilfe von Eisessig und Kaliumbromid⁷⁾, auch β -Bromhämin aus dem Blut eines jungen Pferdes gibt nach der Behandlung mit Methyläthylketon nach derselben Methode α -Bromhämin⁸⁾. Entsteht durch Anlagerung von Bromwasserstoff an α -De(hydrochlorid)- oder De(hydrobromid)hämin, das aus Ochsenblut gewonnen ist⁹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Krystalle — Teichmannsche Formen — sind größer als die des α -Chlorhämins, bis 2 mm lang¹⁰⁾. Nur spurenweise löslich in mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Alkohol (Unterschied gegenüber Pseudohämin). Alkalien lösen Bromhämin bei Zimmertemperatur unter fast vollkommener Herausnahme des Broms, auch durch Anilin wird das Brom vollständig entfernt unter Bildung eines Gemisches von De(hydrobromid)- und von Hydroxyhämin. Durch Diazomethan findet nur in geringem Maße Methylierung statt¹¹⁾.

β -Hämin.

Die Darstellung von β -Häminen erfolgt nach der Methode von Mörner mit Hilfe von Äthylalkohol¹²⁾ oder von Methylalkohol¹³⁾. Hierbei entsteht stets ein Gemisch von β -Hämin mit alkylierten Häminen, bei Verwendung von Äthylalkohol nur mit Monoäthylhämin, die Methylierung kann bis zum Dimethylhämin fortschreiten und richtet sich nach der Beschaffenheit des Blutes¹⁴⁾. In β -Häminen kann das eine Carboxyl durch Diazomethan verestert werden¹⁵⁾.

Die β -Form des Hämins kann im Blut vorgebildet sein, und zwar bei alten Tieren, Pferden und Ochsen; es entsteht dann auch mit Hilfe von Eisessig ein Hämin, das unter der Einwirkung von Anilin ein N-De(hydrochlorid) oder ein Hydroxyhämin liefert¹⁶⁾.

¹⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **66**, 191 [1910].

²⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 30 [1917].

³⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **73**, 227 [1911].

⁴⁾ H. Fischer u. H. Röse, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 38; **88**, 9 [1913].

⁵⁾ R. Willstätter u. M. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 488 [1913].

⁶⁾ A. Hamsik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **80**, 35 [1912].

⁷⁾ W. Küster u. K. Reihling, Zeitschr. f. physiol. Chemie **91**, 125 [1914].

⁸⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 73 [1917].

⁹⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **91**, 131 [1914]; **101**, 57 [1917].

¹⁰⁾ J. Merunowicz u. J. Zaleski, Bull. de l'Acad. des sciences de Cracovie, Juli 1907, S. 641.

¹¹⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 31 [1917].

¹²⁾ K. A. Mörner, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 187 [1900].

¹³⁾ W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2960 [1910].

¹⁴⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **91**, 115, 125 [1914].

¹⁵⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 25 [1917].

¹⁶⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **109**, 117 [1920].

β -Brom-Hämin (Bd. IX, S. 401).

Die **Darstellung** erfolgte aus dem Blut eines kräftigen Pferdes nach Mörnerns Methode mit Hilfe von Methylalkohol und Bromwasserstoff. Die in Chloroform unlöslichen Teile des Rohproduktes enthielten nur 0,4% Methyl, stellten also zum größten Teil β -Bromhämin vor.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gut ausgebildete, würfelförmige Krystalle, mit z. T. abgestumpften Ecken, durch Methyläthylketon in Spindeln übergehend. In Chinin-Chloroform oder Pyridin-Chloroform löslich, beim Eintragen dieser Lösung in ein Gemisch aus Äther und Methylalkohol mit wenigen Tropfen Bromwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur scheiden sich prachtvoll ausgebildete, würfelähnliche Krystalle ab, bei sehr niedriger Temperatur werden auch Spindeln erhalten. Unter der Einwirkung von Anilin bildet sich ein Gemisch von Hydroxy- und De(hydrobromid)hämin¹⁾. Die Umscheidung mit Hilfe von Eisessig glückte erst nach der Behandlung mit Äthylmethylketon²⁾.

 α -De-(hydrochlorid-)Hämin (Bd. VI, S. 239; Bd. IX, S. 401).**A. O-De(hydrochlorid)hämin.**

Der Austritt von Chlorwasserstoff ist zwischen einem Carboxyl und der Chlorferrigruppe erfolgt.

Darstellung: Bei der Einwirkung von Anilin bei Zimmertemperatur auf α -Chlorhämin, das aus dem Blut junger Ochsen hergestellt worden ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelbraunvioletter, abfärbender, amorpher Stoff, leicht löslich nur in Eisessig und in mit Schwefelsäure angesäuerten Alkoholen oder Aceton. Durch konz. Schwefelsäure wird das Eisen herausgenommen, ohne daß Lösung eintritt. Löst sich in zwei Molekeln eines Alkalis auf, die Lösung gibt sofort nach der Darstellung ein Silbersalz von der Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{Ag}_2\text{O}_6\text{N}_4\text{Fe}$, nach längerer Aufbewahrung der alkalischen Lösung werden Silbersalze mit geringerem Gehalt an Metall erhalten. Die Silbersalze lösen sich in Alkalien kolloid auf. Durch Fällung der alkalischen Lösung mit Säuren wird ein Stoff vom Hämatinhabitus gefällt, der aber aus einem Gemisch von $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{N}_4\text{Fe}$ mit dem wasserreicheren Molekül $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{N}_4\text{Fe}$ besteht. — Läßt sich, frisch dargestellt, mit Hilfe von Eisessig-Chlornatrium in α -Chlorhämin überführen, nach längerer Aufbewahrung nicht mehr. Die zum Sieden erhitzte Lösung in Methylalkohol und verdünnter Schwefelsäure gibt auf Zusatz von Salzsäure ein Dimethylhämin. Beim Behandeln der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat tritt Monomethylierung ein³⁾.

B. N-De(hydrochlorid)Hämin.

Der Austritt von Chlorwasserstoff ist zwischen der Chlorferrigruppe und der Betaingruppe eines Pyrrolenkerns erfolgt: $\text{OC}-\text{O}-\text{N}=\text{Fe}$.

Darstellung: Bei der Einwirkung von Anilin auf α -Acet-(Chlor-)hämin, das aus dem Blut alter Pferde oder Rinder hergestellt worden ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Läßt sich mit Hilfe von Eisessig-Chlornatrium nicht in α -(Chlor-)Hämin überführen. Die siedende Lösung in Methylalkohol und verdünnter Schwefelsäure liefert durch Fällung mit Salzsäure ein monomethyliertes Hämin⁴⁾.

De-(hydrobromid-)Hämin (Bd. IX, S. 401).

Das aus Acet-(Brom-)hämin [aus Pferdeblut?] hergestellte De(hydrobromid)hämin läßt sich durch Chinin-Chloroform nur z. T. in Lösung bringen, der gelöste Stoff addiert Chlor-

¹⁾ W. Küster u. K. Reihling, Zeitschr. f. physiol. Chemie **91**, 147 [1914].

²⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 73 [1917].

³⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **66**, 165, 202 [1910]; **82**, 155 [1912]; **86**, 192 [1913]; **101**, 49 [1917].

⁴⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 49 [1917].

wasserstoff nicht (N-De(hydrobromid)hämin), der andere Teil löst sich in 4 proz. alkoholischem Ammoniak und gibt beim Eintragen dieser Lösung in Eisessig-Chlornatrium α -Chlorhämin (O-De(hydrobromid)hämin)¹⁾.

Ester des β -Hämins.²⁾

β -Monomethyl-(chlor-)hämin (Bd. VI, S. 238; Bd. IX, S. 345).

Da die beiden Carboxyle des Hämins ungleichartig sind, sind zwei isomere Monomethylester möglich.

Physikalische und chemische Eigenschaften:

a) Meist kleine Nadeln, aber auch große braune, rhomboedrische Formen, in 5 proz. Sodalösung bei Zimmertemperatur unlöslich, bei dieser Behandlung Chlor verlierend, also das Halogen als Anionogen enthaltend. Durch Anilin wird ein Monomethyl-(hydroxy-)hämin oder ein Monomethylde(hydrochlorid)hämin gebildet, das durch Methylalkohol und verdünnte Schwefelsäure nicht dimethyliert wird, nimmt mit Diazomethan behandelt kein zweites Methyl auf³⁾.

b) Das Isomere ist in der Krystallform ähnlich, es löst sich in 5 proz. Sodalösung auf, ohne alles Chlor zu verlieren, hier muß in bezug auf das Halogen ein inneres Salz vorliegen.

β -Monomethyl-(brom-)hämin.

Mol.-Gewicht: 710,247.

Zusammensetzung: 59,16% C, 4,825% H, 9,01% O, 7,89% N, 7,86% Fe, 11,25% Br, 2,11% CH₃.

Darstellung: Entsteht nach Mörners Methode bei Verwendung von Methylalkohol und Bromwasserstoff und ist in den Teilen des Rohprodukts enthalten, die sich in Chloroform nicht lösen. Auch die Teile des rohen Hämins, welche sich zunächst in Chloroform lösen, beim Wiederaufnehmen des Rückstandes in Chloroform aber sehr schwer löslich sind, bestehen aus monomethyliertem Bromhämin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Würfelförmige Krystalle, in 5 proz. Sodalösung bei Zimmertemperatur nicht löslich, wohl aber beim Erwärmen, verliert bereits durch 1 proz. Sodalösung das Brom. Löst sich in Aceton, Essigester und Eisessig, nicht in Benzol. Nach der Umscheidung bei Zimmertemperatur krystallisiert es in Nadeln und ist in Chloroform spielend löslich. Durch Methyläthylketon gehen die würfelförmigen Formen in kleine Nadeln und Prismen über.

Eine zweite Modifikation löst sich in 1 proz. Sodalösung auf⁴⁾.

β -Monoäthyl-(chlor-)hämin.



Darstellung: Im Gemenge mit β -Hämin nach Mörners Methode.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Monoäthyl-(chlor-)hämin aus Ochsenblut läßt sich mit Hilfe von Methyläthylketon und 10 proz. Salzsäure verseifen. Nimmt bei der Behandlung mit Diazomethan ein Molekül Methyl auf⁵⁾.

β -Monoäthyl-(brom-)hämin I.



Darstellung: Aus Ochsenblut nach Mörners Methode, nach Eintragen der Bromwasserstoffsäure wird die Lösung 5 Minuten im gelinden Sieden erhalten.

¹⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 57 [1917].

²⁾ Es handelt sich um „Ester“ nicht um „Äther“ des Hämins, wie Bd. VI, S. 238 angegeben ist.

³⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 113 [1912]; **101**, 30 [1917].

⁴⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **91**, 115, 132 [1914].

⁵⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 28—30 [1917].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Würfelähnliche Formen, die durch Methyläthylketon in lange, spitze Nadeln übergehen. Löst sich bei Zimmertemperatur nicht in 5 proz. Sodalösung, dagegen in $\frac{1}{2}$ n-Natronlauge. Wird durch Diazomethan methyliert¹⁾.

β -Monoäthyl-(brom-)hämin II.



Darstellung: Nach Mörners Methode unter Verwendung eines Methylalkohols, der Äthylalkohol enthält. Findet sich in dem in Chloroform nicht löslichen Teil des Rohhämins und entsteht vielleicht durch Ersatz des Methyls im primär gebildeten β -Monomethyl-(brom-)hämin durch Äthyl.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, oft gekreuzte Nadelchen aus Methyläthylketon, löst sich bei Zimmertemperatur in 5 proz. Sodalösung leicht auf, wird durch Diazomethan nicht methyliert²⁾.

β -Monomethyl-monoäthyl-(brom-)hämin.

Mol.-Gewicht: 738,29.

Zusammensetzung: 60,16% C, 5,19% H, 8,67% O, 7,59% N, 7,56% Fe, 10,82% Br, 2,03% CH_3 , 3,93% C_2H_5 .



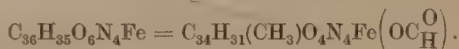
Darstellung: Aus Monoäthyl-(brom-)hämin I in Chloroform suspendiert durch Behandlung mit Diazomethan.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Würfelförmige Formen, meist kugelige Aggregate. Unlöslich in heißer Sodalösung, in heißer 96 proz. Essigsäure löslich, ohne beim Erkalten auszukristallisieren³⁾.

Monomethyl-(formyl-)hämin.^{3) 4)}

Mol.-Gewicht: 675,34.

Zusammensetzung: 63,99% C, 5,22% H, 14,21% O, 8,30% N, 8,27% Fe, 6,82% CO_2H , 2,22% CH_3 .



Darstellung: 1 l defibriniertes Blut wird mit 3 l Wasser, das 1% kryst. Natriumsulfat enthält, abgekocht, das abgepreßte Koagulum wiederholt mit viel Wasser ausgekocht und wieder abgepreßt. Der fein zerriebene Blutkuchen wird mit 2 l 92 proz. Methylalkohols, die 25 cem 25 proz. Ameisensäure enthalten, 4 Stunden bei Zimmertemperatur digeriert, dann wird filtriert und abgepreßt. Die Filtrate werden in großen Bechergläsern auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis sich Krystallabscheidung einstellt, worauf man 24 Stunden stehen läßt. Ausbeute: 0,3—0,5 g³⁾ (1,25 g⁴⁾). Das Präparat enthält nur ganz geringe Mengen von Chlor und Eiweiß⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schlanke feine Nadelchen, teils einzeln, teils zu Drusen verwachsen. Unlöslich in allen organischen Solventien, auch in Pyridin und Anilin, sowie in Chinin-Chloroform. Läßt sich, auf dem Deckglase mit einer Spur Kochsalz und Eissig erhitzt, in Teichmannsche Krystalle überführen.

β -Monomethyl-(hydroxy-)hämin (Bd. IX, S. 347).



Darstellung: Bei der Einwirkung von Anilin auf β -Monomethyl-(chlor-)hämin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwarzes, undeutlich krystallinisches Pulver, in 5 proz. Sodalösung nur beim Erwärmen löslich. Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in

¹⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 28—30 [1917].

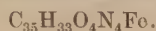
²⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 38—39 [1917].

³⁾ S. Partos, Biochem. Zeitschr. **105**, 49 [1920].

⁴⁾ O. Gerlach, Dissertation, Stuttgart 1921.

Chloroform und Aceton, etwas besser in Methyläthylketon. Aus der siedenden Lösung in Methylalkohol und verdünnter Schwefelsäure wird durch Salzsäure ein Pseudohämin gefällt, eine weitere Methylierung findet hierbei nicht statt¹⁾).

β -Monomethyl-de-(hydrochlorid-)hämin (Bd. IX, S. 347).



Darstellung: Bei der Einwirkung von Anilin auf die in Benzol, Chloroform und Methylalkohol unlösliche Fraktion eines mit Hilfe von Methylalkohol hergestellten β -Rohhämins.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwarzes Pulver, gleicht in den Löslichkeitsverhältnissen dem Monomethyl-(hydroxy-)hämin. Eine weitere Methylierung durch Methylalkohol und verdünnte Schwefelsäure findet nicht statt, der Stoff gehört also zu den N-De-(hydrochlorid-)häminen²⁾.

Dimethyl-(hydroxy-)hämin (Bd. IX, S. 348).

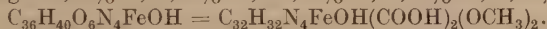


Der in Äther lösliche wie der in Äther unlösliche Stoff sind als Hydroxyhämine, nicht als De-(hydrochlorid-)hämine aufzufassen.

Dihydro-dimethoxy-Hydroxyhämin.

Mol.-Gewicht: 697,39.

Zusammensetzung: 61,97% C, 5,93% H, 16,06% O, 8,04% N, 8,00% Fe, 4,3% CH₃.



Bildung: Bei der Verseifung des komplexen Chlorferrisalzes des Hämatoporphyrin-dimethyläthers-monomethylesters mittels $\frac{1}{2}$ n-Natronlauge im Wasserbade, wobei gleichzeitig das Halogen am Eisen durch Hydroxyl ersetzt wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwarzer, amorpher, ätherlöslicher Stoff, der sich in Natriumbicarbonat löst, in verdünnten Säuren unlöslich ist³⁾.

Dihydro-dimethoxy-Chlor-Häminmonomethylester.

Mol.-Gewicht: 729,87.

Zusammensetzung: 60,86% C, 5,80% H, 13,15% O, 7,68% N, 7,65% Fe, 4,86% Cl, 6,16% CH₃.



Bildung: Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf das Reaktionsgemisch von Eisessig-Bromwasserstoff auf Hämin nach Abdestillation der flüchtigen Säuren; wird vom Dimethyläther des Hämatoporphyrins durch seine Unlöslichkeit in 10proz. Bromwasserstoffsäure getrennt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwarzer, amorpher Stoff, in Äther löslich, unlöslich in Alkalien und in Salzsäure⁴⁾.

Dihydro-dimethoxy-(brom-)hämindimethylester.

Mol.-Gewicht: 788,34.

Zusammensetzung: 57,87% C, 5,63% H, 12,18% O, 7,11% N, 7,08% Fe, 10,14% Br, 7,61% CH₃.



Bildung: Wie die des Monomethylesters, nur wird Bromhämin verwendet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwarzer, undeutlich krystallinischer Stoff, wird von 5proz. Sodalösung in der Hitze nur ganz schwach angegriffen, ist in ver-

¹⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 141 [1912].

²⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 145—146 [1912].

³⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **86**, 74—75 [1913].

⁴⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **86**, 73—74 [1913].

dünnten Säuren unlöslich. Löst sich in Äther mit brauner Farbe. Beim Durchschütteln dieser Lösung mit Natronlauge schlägt die Farbe in Braungelb um (Ersatz des Broms durch Hydroxyl), wird dann die ätherische Lösung mit 12proz. Salzsäure geschüttelt, so tritt wieder ein Umschlag der Farbe in Braunrot ein. Durch methylalkoholische Lauge findet Verseifung statt zum Dihydrodimethoxy-(hydroxy-)hämin, bei dessen Lösung in methylalkoholischer Schwefelsäure wieder Veresterung eintritt, so daß Salzsäure jetzt den Dimethylester des Dihydrodimethoxy-(chlor-)hämins fällt¹⁾.

Dihydro-dioxy-(hydroxy-)hämindimethylester.



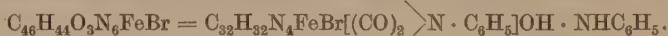
Darstellung: Der Dimethylester des Hämatoporphyrins wird in heißer, ca. 35proz. Essigsäure gelöst und diese Lösung mit frisch bereiteter Ferroacetatlösung versetzt. Das komplexe Chlorferrisalz scheidet sich dann beim Erkalten ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopische Kryställchen von Kugel- oder Hantelform, in Äther löslich mit brauner Farbe. Löst sich weder in Alkalien, noch in verdünnten Säuren²⁾.

Dihydro-hydroxy-anilido-(brom-)häminanil.

Mol.-Gewicht: 864,40.

Zusammensetzung: 63,89% C, 5,09% H, 5,55% O, 9,72% N, 6,48% Fe, 9,26% Br.



Darstellung: Durch Einwirkung von Anilin auf das Reaktionsgemisch von Eisessig-Bromwasserstoff auf Bromhämin nach Abdestillation der flüchtigen Säuren und nachfolgender Behandlung mit Wasser.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert in kleinen, braungefärbten würfelförmigen Gebilden, ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther, in Soda und in verdünnten Säuren, bei Zimmertemperatur auch in 12proz. Natronlauge. Durch Eisessig-Bromwasserstoff wird die Bromferrigruppe und ein Anilidrest langsam entfernt, wobei ein in 5proz. Sodalösung wie in 5proz. Salzsäure lösliches Dihydrohydroxyanilidoporphyrin entsteht.

Neben dem in der Überschrift genannten Porphyrin bilden sich noch drei andere Porphyrinderivate, welche ein bis drei Anilinreste enthalten dürften³⁾.

Ätiohämin.

Mol.-Gewicht: 553,77.

Zusammensetzung: 67,21% C, 6,19% H, 10,12% O, 10,08% Fe, 6,40% Cl.



Bildung: Aus Ätioporphyrin, in Eisessig gelöst, auf Zusatz von Eisenchlorid und Natriumacetat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die ätherische Lösung hat eine braunrote Farbe, durch Schütteln mit Natronlauge wird die Lösung braun und nimmt gelbes Tingieren an, sie enthält jetzt Ätio-(hydroxy-)hämin $C_{31}H_{34}N_4FeOH$ ⁴⁾.

Phyllohämin (Bd. IX, S. 348).

Mol.-Gewicht: 597,77.

Zusammensetzung: 64,23% C, 5,74% H, 9,39% N, 9,34% Fe, 5,93% Cl.



Darstellung: Δ -Phylloporphyrin wird in Eisessig unter Zusatz von Kochsalz gelöst und die im siedenden Wasserbad befindliche Lösung mit Mohrschem Salz in kleinen Portionen

¹⁾ W. Küster u. H. Bauer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **94**, 181 [1915].

²⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **86**, 75 [1913].

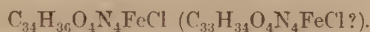
³⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **109**, 136 [1920].

⁴⁾ R. Willstätter u. M. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 498 [1913].

versetzt. Nach 10stündigem Erwärmen ist die Farbe der Lösung braun geworden und es scheiden sich glitzernde, braune Nadeln ab. Nach Stehen über Nacht wird das Phyllohämin durch Zusatz von Wasser gefällt, das getrocknete Rohprodukt in Chinin-Chloroform gelöst und die Lösung in mit Kochsalz gesättigten Eisessig bei 110° eingetragen, worauf Phyllohämin auskrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Meist gut ausgebildete, braune, glitzernde Rhomben, in Alkohol, Chloroform und Eisessig viel leichter löslich als Δ -Hämin. Das Spektrum der Lösung in Chloroform oder Eisessig zeigt außer Endabsorption 4 Bänder, welche im Vergleich mit den Bändern des Δ -Hämins mehr nach dem violetten Ende hin verschoben erscheinen, die Lösung in Chloroform unter Zusatz von Ammoniak weist zwei Bänder von den Wellenlängen 600,8—589,0 und 495,5—476,8 auf. In wässrigen Alkalien löst sich Δ -Phyllohämin nicht auf. Die alkoholisch-ammoniakalische Lösung wird durch das Stokesesche Reagens reduziert, es bildet sich Δ -Phyllohämochromogen, dessen Spektrum zwei Bänder aufweist (550—538,5; 517,3—512,3) ¹⁾.

Mesohämin (Hydrogenisiertes Hämin) (Bd. VI, S. 241; Bd. IX, S. 348).



Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Spektrum unterscheidet sich von dem des Hämins nur wenig. In Alkalien löst es sich wie dieses auf, in verdünnten Säuren ist es gleichfalls unlöslich. Durch Eisessig-Bromwasserstoff wird Mesohämin in Mesoporphyrin übergeführt, in konz. Schwefelsäure löst es sich mit rein roter Farbe, ist sie grünstichig, so ist noch unverändertes Hämin vorhanden, unschöne braune Farbe der schwefelsauren Lösung deutet auf Zersetzungsprodukte ²⁾³⁾⁴⁾.

Pseudohämine.

Bildung: Bei der Darstellung von Hämin nach Mörners Methode, wobei die Beschaffenheit des Blutes eine Rolle spielt, häufig bei der Umscheidung von β -Häminen mit Hilfe von Eisessig oder bei Verwendung von 90proz. Essigsäure, ferner bei der Fällung der siedenden Lösung von monomethylierten De(hydrochlorid)- oder Hydroxyhäminen oder von Hämatin in Methylalkohol und verdünnter Schwefelsäure durch Salzsäure oder Bromwasserstoff, wobei nur Hämatin dimethyliert wird, die anderen Stoffe aber monomethyliert bleiben.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Pseudohämine sind in angesäuerten Alkoholen löslich, enthalten meist nicht die für ein Atom Halogen berechnete Menge und verlieren beim Auswaschen weitere Mengen von Halogen. Die Bindung des Halogens wird am Stickstoff eines basischen Pyrrolenkerns angenommen. Durch Fällung der siedenden Lösung in mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Äthylalkohol mittels 66proz. Bromwasserstoffsäure wurde ein Pseudohämin in ein schön krystallisierendes Monomethyl-(brom-)hämin übergeführt ⁵⁾.

C. Porphyrine.

Porphyrogen.



Bildung: Aus Hämin durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung, wobei die Chlorferrigruppe eliminiert wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wurde bisher nur in Lösung erhalten; diese färbt sich an der Luft schnell rot und gibt bei der Oxydation nur Hämatinsäure, kein Methyläthylmaleinimid ⁶⁾.

¹⁾ L. Marchlewski u. J. Robel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 816 [1912].

²⁾ R. Willstätter u. M. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 488 [1913].

³⁾ H. Fischer u. H. Röse, Zeitschr. f. physiol. Chemie **88**, 14 [1913].

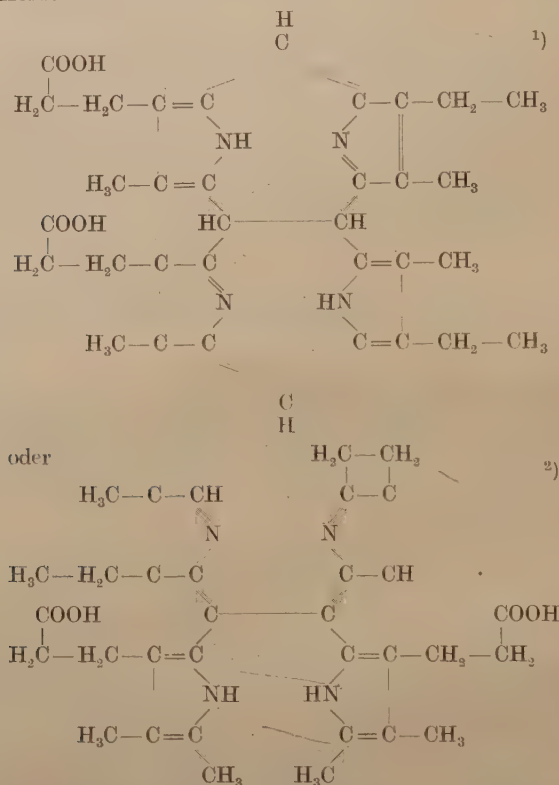
⁴⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **88**, 377 [1913].

⁵⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 46—47 [1917].

⁶⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **73**, 227 [1911]; **82**, 104 [1912].

Mesoporphyrin (Bd. VI, S. 250; Bd. IX, S. 361, 403).

Vermutliche Konstitution:



Bildung: Aus Mesohämin durch konz. Schwefelsäure²⁾, aus Hämatoporphyrin durch Reduktion mit Jodwasserstoff.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Verteilungszahl zwischen Äther und 0,5proz. Salzsäure ist 11,8 für ein durch Reduktion mittels Jodwasserstoff, 12,9 für ein durch Reduktion mit Kaliumäthylat hergestelltes Präparat²⁾.

Mesoporphyrin und seine Ester bilden komplexe Salze mit der Chlorferri- und der Chlormangangruppe, mit Kupfer³⁾, Zink und Magnesium.

Physiologische Eigenschaften: Mesoporphyrin wirkt sensibilisierend, bei höheren Tieren (Meerschweinchen, Hasen) ist es weniger wirksam als Hämatoporphyrin, nach subcutaner Injektion bei Hasen unwirksam⁴⁾, auf Paramäcien wirkt es noch in einer Verdünnung von 1 : 8000 000, bei der von einer Färbung nichts mehr zu erkennen ist. Das komplexe Kupfersalz des Mesoporphyrins wirkt nicht sensibilisierend⁵⁾.

Tetrabrommesoporphyrin-dibromhydrat.⁶⁾

Mol.-Gewicht: 1044,02.

Zusammensetzung: 39,10% C, 3,48% H, 6,13% O, 5,37% N, 45,93% Br.



¹⁾ W. Küster, Archiv der Pharmazie **253**, 473 [1915].

²⁾ R. Willstätter u. M. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 435 [1913].

³⁾ H. Fischer u. A. Hahn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **91**, 182 [1914].

⁴⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **97**, 124 [1916].

⁵⁾ H. Fischer u. G. v. Kemnitz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **96**, 313 [1916].

⁶⁾ H. Fischer u. A. Hahn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **91**, 174 [1914]; **97**, 124 [1916].

Darstellung: Mesoporphyrin wird in Eisessig und Bromwasserstoff gelöst und die Lösung mit Wasserstoffperoxyd versetzt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prachtvoll violett gefärbte Krystalle, die aber beständig Bromwasserstoff verlieren. Wird durch Natriumamalgam zum Mesoporphyrinogen, durch Zinkstaub und Eisessig sowie durch Aceton zu Mesoporphyrin reduziert.

Tetrabrommesoporphyrindiäthylester-dibromhydrat.

Mol.-Gewicht: 1100,10.

Zusammensetzung: 41,47% C, 4,03% H, 5,82% O, 5,09% N, 43,59% Br.



Darstellung: Analog dem Tetrabrommesoporphyrin unter Anwendung des Diäthylesters.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nur in Aceton löslich, die Lösung zeigt ein sechsbändiges Spektrum, doch findet zugleich Reduktion bis zum Mesoporphyrin statt¹⁾.

Tetrachlormesoporphyrin (Bd. IX, S. 362).

Physikalische Eigenschaften: Zeigt im Rot einen charakteristischen Absorptionsstreifen²⁾.

Mesoporphyrinogen (Porphyrinogen) (Bd. IX, S. 365).

Mol.-Gewicht: 570,4, in Acetonlösung durch Siedepunktserhöhung bestimmt.

Chemische und physikalische Eigenschaften: Die Ehrlichsche Aldehydreaktion ist negativ, doch entsteht, da Mesoporphyrinogen außerordentlich luft- und lichtempfindlich ist, sehr schnell eine intensive Rotfärbung. Mesoporphyrin vermag nicht Metalle in komplexe Bindung aufzunehmen. Das Natriumsalz ist schwer löslich. Die Aufspaltung durch Eisessig-Jodwasserstoff gelingt leichter als beim Mesoporphyrin oder Häm³⁾.

Ätioporphyrin.⁴⁾

Mol.-Gewicht: 464,48.

Zusammensetzung: 80,11% C, 7,82% H, 12,07% N.



Darstellung: Hämophyllinkalium (Bd. IX, S. 365) wird in Portionen von 1 g mit reinem (eisenfreien) Natronkalk bis zum Eintritt eines Farbenwechsels von Hellgrün in Braun erhitzt. Das gebildete Ätiophyllin geht nach dem Anfeuchten in Äther über neben braun gefärbten Beimischungen, die durch Ausschütteln mit methylalkoholischem Kalium und durch 4 proz. Salzsäure entfernt werden. Die gereinigte und sehr konzentrierte ätherische Lösung wird in sehr viel Petroläther eingetragen, wodurch ein weiteres Nebenprodukt beseitigt wird. Die Lösung des Ätiophyllins in Petroläther ist prächtig violettrot und fluoresciert schön rot. 6 proz. Salzsäure nimmt aus ihr unter Elimination des Magnesiums das Ätioporphyrin heraus, während die ätherische Lösung des Ätiophyllins durch Salzsäure nicht verändert wird.

Chemische und physikalische Eigenschaften: Ätioporphyrin krystallisiert in rotbraunen schief begrenzten, glänzenden, spitzen Prismen, es schmilzt allmählich bei 265° unter Zersetzung (Ätioporphyrin aus Phylloporphyrin bei 280°). Es ist in Eisessig leicht löslich mit prächtig blauerter Farbe, die ätherische Lösung ist bronzerot, in Alkohol und Petroläther ist es schwer löslich, im letzteren mit Bronzefarbe. Das Pulver hat die Farbe von Alizarin auf Chrombeize.

Das Absorptionsspektrum in ätherischer Lösung (0,0464 g in 1 l Äther = $\frac{1}{1000}$ Mol. in 10 l) zeigt hauptsächlich vier starke Bänder: im Blau, Grün, Gelbgrün und im Orange. Die Salzsäurezahl ist = 3, die Verteilungszahl für 3 proz. Salzsäure = 43.

¹⁾ H. Fischer u. A. Hahn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **91**, 178 [1914].

²⁾ H. Fischer u. A. Hahn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **91**, 179 [1914].

³⁾ H. Fischer u. H. Röse, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 44 [1913].

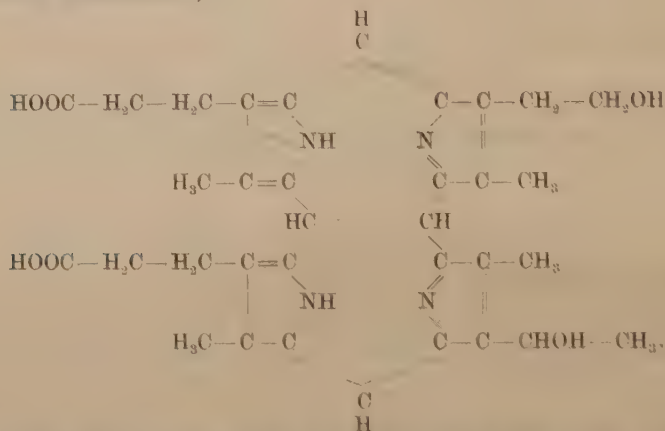
⁴⁾ R. Willstätter u. M. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 494 [1913].

Das Styphnat des Ätioporphyrins krystallisiert nach dem Einengen der ätherischen Lösung in rubinroten, trigonalen Pyramiden mit gerundeten Kanten, es zersetzt sich beim Erhitzen, sintert und schmilzt bei 170°.

Die Lösung des Ätioporphyrins in Eisessig gibt auf Zusatz von Eisenchlorid und Natriumacetat Ätiohämin.

Hämatoporphyrin (Bd. VI, S. 242; Bd. IX, S. 351).

Vermutliche Konstitution¹⁾:



Physiologische Eigenschaften: Wirkt auf Paramacien weit weniger stark als Mesoporphyrin, sonst wirkt es viel stärker²⁾, namentlich schon im Dunkeln.

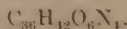
Die Regenwurmattung *Eisenia foetida* enthält ein Porphyrin, das Tiere vor den Wirkungen einer Bestrahlung schützen kann. Auch dieses Porphyrin läßt sich aber in eine Form bringen, in der es photodynamisch wirksam ist³⁾.

Durch Fäulnis wird Hämatoporphyrin nicht verändert²⁾.

I. Ester des Hämatoporphyrins.

A. Mit Alkoholen.

a) Hämatoporphyrindimethylester (Bd. IX, S. 356).

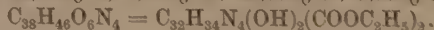


Bildung: Der durch die Salzsäurezahl $\frac{1}{2}$ charakterisierte Ester bildet sich auch aus Häminoporphyrin (Bd. IX, S. 363)⁴⁾.

b) Hämatoporphyrindiäthylester.

Mol.-Gewicht: 654,6.

Zusammensetzung: 69,69% C, 7,08% H, 14,66% O, 8,56% N, 8,87% C_2H_5 .



Darstellung: Hämatoporphyrin wird bei 30° in Äthylalkohol gelöst, diese Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt und 24 Stunden bei der angegebenen Temperatur gehalten, worauf der Ester durch Eintragen in verdünnte Natriumacetatlösung gefällt wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Braunrotes Pulver, bei Zimmertemperatur in verdünnten Alkalien und Carbonaten unlöslich, löslich in Äther und Alkohol; Schmelzp. 120—122°. Salzsäurezahl 8,5⁵⁾.

¹⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **109**, 127 [1920].

²⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **96**, 175, 309 [1916]; **97**, 122 [1916].

³⁾ W. Hausmann, Biochem. Zeitschr. **77**, 268 [1916].

⁴⁾ R. Willstätter u. M. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87** [1913].

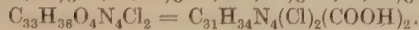
⁵⁾ W. Küster, Unveröffentlicht.

B. Mit Säuren.

a) Hämatoporphyrinchlorwasserstoffester.¹⁾

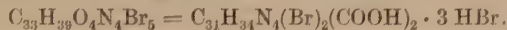
Mol.-Gewicht: 623,42.

Zusammensetzung: 63,55% C, 5,82% H, 10,27% O, 8,99% N, 11,37% Cl.



Darstellung: Aus Hämatoporphyrin durch wasserfreien Chlorwasserstoff im Einschlußrohr bei Zimmertemperatur, ähnlich aus Monoacetylhämatoporphyrin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Metallisch glänzender, violetter Stoff, in Äther leicht löslich. Gibt mit Soda ein Salz. Die Salzsäurezahl ist = 3.

b) Tribromhydrat des Hämatoporphyrinbromwasserstoffesters
(Bd. IX, S. 356).¹⁾

Physikalische und chemische Eigenschaften: Geht durch Einwirkung von Methylalkohol in den Dimethyläther resp. in den Dimethylester des Dimethyläthers des Hämatoporphyrins über.

II. Äther des Hämatoporphyrins.

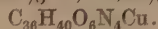
a) Hämatoporphyrindimethyläther (Bd. IX, S. 357).

Darstellung: 5 g Bromhämamin werden unter Schütteln in 100 g Eisessig-Bromwasserstoff (1,41) während eines Tages gelöst, die Lösung unter vermindertem Druck aus einem 70° warmen Wasserbade möglichst vollständig abdestilliert und der dunkelviolette Rückstand mit 35 g absolutem Methylalkohol 10 Minuten lang auf 50° erwärmt, wobei er vollständig in Lösung geht. Dann wird mit 750 ccm Äther versetzt und solange gewaschen, bis alles Eisen entfernt ist, worauf die ätherische Lösung mit 10proz. Bromwasserstoffsäure extrahiert wird (etwa 10 Ausschüttelungen mit je 50 ccm). Die bromwasserstoffsäure Lösung läßt man zur Verseifung der Estermethyle 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen, neutralisiert mit Natronlauge und Natriumacetat und schüttelt mit Äther aus²⁾. — Der Dimethyläther läßt sich auch aus einer 0,9proz. Lösung seines bromwasserstoffsäuren Salzes durch Äther extrahieren³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Durch längere Behandlung mit konz. Salzsäure wird ein Methyl, durch Eisessig-Bromwasserstoff werden beide Methyle verseift. Bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung mittels Chromsäure bildet sich Hämatinsäure und ein methoxyliertes Imid einer Maleinsäure. Durch Diazomethan wird Tetramethylhämatoporphyrin gebildet.

Komplexes Kupfersalz des Hämatoporphyrindimethyläthers.

Mol.-Gewicht: 688,11.

Zusammensetzung: 62,81% C, 5,86% H, 13,95% O, 8,14% N, 9,24% Cu, 4,36% CH₃.

Darstellung: Die siedende eisessigsäure Lösung des Dimethyläthers wird mit einer eben-solchen 1proz. Kupferacetatlösung versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Kupfersalz ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prachtvoll ausgebildete, zu Büscheln angeordnete Nadeln von dunkelbraunroter Farbe; in Alkalien löslich, in verdünnten Säuren unlöslich⁴⁾.

¹⁾ R. Willstätter u. M. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 466, 447 [1913].

²⁾ W. Küster u. M. Bauer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **94**, 172 [1915].

³⁾ W. Küster u. O. Geering, Zeitschr. f. physiol. Chemie **109**, 128 [1920].

⁴⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **109**, 128 [1920].

b) Hämatoporphyrindiäthyläther.¹⁾

Mol.-Gewicht: 654,60.

Zusammensetzung: 69,69% C, 7,08% H, 14,67% O, 8,56% N, 8,87% C₂H₅.



Die **Darstellung** des Stoffes schließt sich an die des Dimethylesters an; der nach Abdestillation des Eisessig-Bromwasserstoffs verbleibende Rückstand muß in viel absolutem Äthylalkohol ohne Erwärmen gelöst werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ziegelrotes Pulver, das in 5proz. Soda-lösung bei Zimmertemperatur löslich ist. Krystallisiert aus Alkohol in mikroskopisch kleinen Würfeln, zeigt keinen Schmelzpunkt. In heißem Methylalkohol ist der Diäthyläther reichlich löslich, beim Abkühlen fällt eine undeutlich krystallisierte, bei 98—99° sinternde, bei 118 bis 119° schmelzende Verbindung mit zwei Molekeln Methylalkohol aus, die in wässriger Lösung nur 2½ Molekeln Ammoniak aufnimmt, während der reine Diäthyläther 3 Molekeln Ammoniak bindet. Beim Erhitzen der Lösung in absolutem Alkohol, der 1% Chlorwasserstoff enthält, wird der Methylalkohol nicht verdrängt, es bildet sich aber ein Betain. Salzsäurezahl 4,5.

Hämatoporphyrindiäthyläther-dichlorhydrat.

Mol.-Gewicht: 727,53.

Zusammensetzung: 62,71% C, 6,65% H, 13,19% O, 7,7% N, 9,75% Cl.



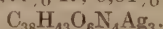
Darstellung: Durch Auflösen des Diäthyläthers in Normalsalzsäure und Verdunsten der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zu Drusen angeordnete Nadeln, die stark hygroskopisch sind und durch Wasser zerlegt werden.

Silbersalz des Hämatoporphyrindiäthyläthers.

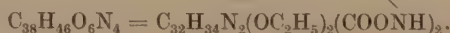
Mol.-Gewicht: 975,21.

Zusammensetzung: 46,78% C, 4,44% H, 9,84% O, 5,74% N, 33,19% Ag, 5,95% C₂O₃.



Darstellung: Die mit Ammoniak neutralisierte Lösung des Diäthyläthers wird mit Silbernitrat gefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Fast schwarz gefärbt, amorph.

Betaïn des Diäthyläthers des Hämatoporphyrins.²⁾

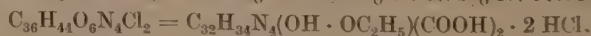
Darstellung: 1 g Diäthyläther wird in 80 cem absoluten Alkohols gelöst, der 1% Chlorwasserstoff enthält, und die Lösung ½ Stunde am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird mit Natriumacetat gefällt, der chlorfrei gewaschene Niederschlag in Äther gelöst, die ätherische Lösung mit Soda geschüttelt, dann getrocknet und der Äther abdestilliert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Meist zu Büscheln vereinigte Nadeln, unlöslich bei Zimmertemperatur auch in 12proz. Natronlauge und in verdünnten Säuren, die erst nach längerer Einwirkung unter Aufsprenzung der Betainbindung lösen. Letztere wird auch beim Erwärmen mit Alkalien gesprengt.

e) Hämatoporphyrinmonoäthyläther-dichlorhydrat.³⁾

Mol.-Gewicht: 699,49.

Zusammensetzung: 61,78% C, 6,34% H, 13,72% O, 8,01% N, 10,14% Cl, 4,15% C₂H₅.



¹⁾ W. Küster u. O. Geering, Zeitschr. f. physiol. Chemie **109**, 133 [1920].

²⁾ W. Küster u. O. Geering, Zeitschr. f. physiol. Chemie **109**, 134—135 [1920].

³⁾ W. Küster u. O. Geering, Zeitschr. f. physiol. Chemie **109**, 128 [1920].

Darstellung: Die ätherische Lösung des Diäthyläthers wird mit 5proz. Salzsäure einige Stunden geschüttelt; die salzsaure Lösung wird im Vakuum eingeeengt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bündel von feinen, langgestreckten Nadeln. Das Salz verliert äußerst leicht Chlorwasserstoff.

III. Äther-Ester des Hämatoporphyrins.

a) Hämatoporphyrindimethyläther-dimethylester (Bd. IX, S. 358).

Mol.-Gewicht: 654,60 oder 642,595, bestimmt durch die Gefrierpunktserniedrigung in Veratrol¹⁾.



Darstellung: Durch Veresterung des Dimethyläthers mittels Methylalkohol und Salzsäure oder durch Diazomethan²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Schmelzpunkt liegt bei 163° nach vorangegangener Zersetzung¹⁾.

Komplexes Kupfersalz des Tetramethylhämatoporphyrins.³⁾

Mol.-Gewicht: 716,15.

Zusammensetzung: 63,70% C, 6,19% H, 13,40% O, 7,83% N, 8,88% Cu, 8,38% (CH₃).



Darstellung: Die siedende Lösung des Tetramethylhämatoporphyrins in Eisessig wird mit einer 1proz. ebensolchen von Kupferacetat versetzt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadel förmige, dunkelbraunrote Krystalle, die in verdünnten Säuren und Alkalien nicht löslich sind.

b) Hämatoporphyrindiäthyläther-dimethylester.⁴⁾

Mol.-Gewicht: 682,64.

Zusammensetzung: 70,34% C, 7,38% H, 14,06% O, 8,21% N, 4,40% CH₃, 8,50% C₂H₅.



Darstellung: 0,5 g des Diäthyläthers werden mit 50 ccm absoluten Methylalkohols, der 1% Chlorwasserstoff enthält, 10 Minuten am Rückflußkühler erhitzt, dann wird der gebildete Ester durch Eintragen in verdünnte Natriumacetatlösung gefällt und in Äther gelöst. Die ätherische Lösung wird mit Natriumcarbonat gewaschen, getrocknet, dann der Äther abdestilliert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Stahlblauer, spröder Stoff, schmilzt bei 95—97°. Salzsäurezahl: 8,5. Durch Alkalien tritt langsam Verseifung ein.

c) Hämatoporphyrindiäthyläther-diäthylester.⁵⁾

Mol.-Gewicht: 710,68.

Zusammensetzung: 70,95% C, 7,66% H, 13,50% O, 7,89% N, 16,33% C₂H₅.



Darstellung: Durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die Lösung des Diäthyläthers in absolutem Alkohol unter Kühlung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Stahlblaues Pulver, aus Äther körnige Aggregate, die bei 91—93° unscharf schmelzen. Unlöslich in Soda und in 12proz. Natronlauge bei Zimmertemperatur. Die Salzsäurezahl ist = 9.

¹⁾ R. Willstätter u. M. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 470 [1913].

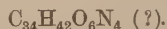
²⁾ W. Küster u. H. Bauer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **94**, 185 [1915].

³⁾ W. Küster u. O. Geering, Zeitschr. f. physiol. Chemie **109**, 128 [1920].

⁴⁾ W. Küster, Unveröffentlicht.

⁵⁾ W. Küster u. O. Geering, Zeitschr. f. physiol. Chemie **109**, 135 [1920].

Hämatoporphyrinogen (Bd. IX, S. 360).



Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Lösung des Hämatoporphyrinogens gibt mit p-Dimethylaminobenzaldehyd keine Reaktion, dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nicht¹⁾.

Häminoporphyrin (Bd. IX, S. 363).²⁾

Physikalische und chemische Eigenschaften: Addiert drei Molekeln Ammoniak.

Hämoporphyrin (Bd. IX, S. 364).²⁾

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bleibt unverändert, wenn es mit methylalkoholischer Kalilauge und Pyridin viele Stunden auf 220—280° erhitzt wird. Beim Erhitzen mit Natronkalk geht es in Ätioporphyrin über. Die Oxydation liefert Hämatinsäure und das Imid der Methyläthylmaleinsäure.

Hämidoporphyrin (Bd. IX, S. 364).²⁾

Physikalische und chemische Eigenschaften: Eine Umwandlung in Hämatoporphyrin wurde weder durch Säuren, noch durch Laugen erreicht.

Kotporphyrin.

Mol.-Gewicht: 652,51.

Zusammensetzung: 66,23% C, 5,56% H, 19,62% O, 8,59 % N.



Vorkommen: In allen Fällen von Porphyrinurie ist auch im Kot ein Porphyrin enthalten³⁾⁴⁾. Der Nachweis wird durch Ausziehen eines bohnengroßen Stückchens Kot mit alkoholischer Salzsäure geführt, wobei Rotfärbung mit dem typischen, spektroskopischen Befund auftritt. Kotporphyrin kommt auch im Urin vor.

Darstellung: Der getrocknete und gepulverte Kot wird mit Äther zur Entfernung störender Stoffe, dann mit Alkohol extrahiert, der auch die Leukoverbindung des Kotporphyrins fortnimmt, schließlich mit Natriumbicarbonatlösung ausgezogen. Die hierdurch erhaltene Lösung wird mit Essigsäure gefällt, der Niederschlag mit methylalkoholischer Salzsäure verestert, der Ester in Chloroform überführt. Der Rückstand letzterer Lösung von neuem in Chloroform gelöst und die heiße Lösung mit Methylalkohol versetzt, worauf der Ester auskristallisiert; durch Verseifen desselben wird das Kotporphyrin gewonnen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kotporphyrin kristallisiert in langen, derben Prismen, wurde aber noch nicht aschefrei erhalten. Die Reinigung ist schwierig, weil der amorphe Stoff in destilliertem Wasser kolloid löslich ist, auch in Äther und in Eisessig ist er löslich, der kristallinische Stoff löst sich nur in Pyridin.

Kotporphyrin nimmt eine Mittelstellung zwischen der prosthetischen Gruppe des Blutfarbstoffs und den Gallenfarbstoffen ein. Es ist eine dreibasische Säure und stark basisch. Die Lösungen werden bei Belichtung bald grün. Durch Reduktion mit Natriumamalgam entsteht die Leukoverbindung, welche die Ehrlichsche Probe nicht gibt und sich nur langsam an der Luft wieder oxydiert. Die reduktive Aufspaltung durch Jodwasserstoff-Eisessig liefert nur Phonopyrrolcarbonsäure, Pyrrole fehlen, die Aufspaltung durch Kaliummethylat bei 240° führt zur Phyllopyrrolcarbonsäure, in der Basenfraktion findet sich ein schön kristallisierter Stoff, der noch nicht identifiziert werden konnte. Durch Oxydation entsteht Hämatinsäure.

¹⁾ H. Fischer u. H. Röse, Zeitschr. f. physiol. Chemie **88**, 18 [1913].

²⁾ R. Willstätter u. M. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 477, 479, 484 [1913].

³⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **96**, 148, 309 [1915]; **97**, 109, 148 [1916]; **98**, 14 [1916].

⁴⁾ W. Löffler, Biochem. Zeitschr. **98**, 105 [1919].

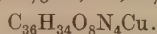
Physiologische Eigenschaften: Kotporphyrin ist im Dunkeln zweimal so giftig wie Urinoporphyrin, übt aber auf Paramäcien in einer Verdünnung von 1 : 10 000 keine Wirkung aus. Wird nach subcutaner Injektion von Kaninchen unverändert im Urin abgeschieden. Kommt im Kot des normalen Menschen nur in Spuren vor.

Spektroskopische Untersuchung des Kotporphyrins mit einem Zeißschen Handspektroskop mit beigelegter Wellenlängenskala, D-Linie auf 589 eingestellt. Die Lösung 1 : 10 000, im Liter 35 cm $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge, zeigt deutliche Fluorescenz. a) 10 cm mit 1 cm konz. Salzsäure versetzt: I 595—585 intensiv, II 572—565 schwach, III 555—539 intensiv. b) 10 cm mit 1 cm 33proz. Natronlauge versetzt: I 618—610, II 580—560, III 545—535, IV 510—500. Die Streifen sind nur schwach ausgebildet, besonders IV ¹⁾.

Komplexes Kupfersalz des Kotporphyrins.

Mol.-Gewicht: 714,06.

Zusammensetzung: 60,52% C, 4,80% H, 17,93% O, 7,85% N, 8,90% Cu.



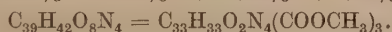
Darstellung: Beim Versetzen einer konzentrierten wässrigen Lösung des Kotporphyrins mit einer 1proz. Lösung von Kupferacetat in Eisessig.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Konzentrisch angeordnete, prismenförmige Nadeln.

Kotporphyrinmethylester.²⁾

Mol.-Gewicht: 694,58.

Zusammensetzung: 67,41% C, 6,10% H, 18,43% O, 8,07% N, 6,48% CH₃.



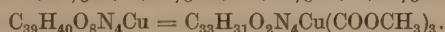
Darstellung: In die Lösung des Kotporphyrins in Methylalkohol wird Chlorwasserstoff eingeleitet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Verfilzte, gebogene, grünschimmernde, rote Nadelchen, die bei 249—250° schmelzen. Wird durch 10proz. Natronlauge schwer verseift. Die schön rote Lösung in Chloroform zeigt das neutrale Porphyrinspektrum intensiv. Beimengungen anderer Farbstoffe schwächen das Spektrum stark.

Komplexes Kupfersalz des Kotporphyrinmethylesters.³⁾

Mol.-Gewicht: 756,13.

Zusammensetzung: 61,92% C, 5,33% H, 16,93% O, 7,41% N, 8,41% Cu, 5,95% CH₃.



Darstellung: Die kochende Lösung des Esters in Eisessig wird mit einer 1proz. eben-
solchen Lösung von Kupferacetat versetzt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopische Prismen aus warmem Pyridin-Eisessig. Schmilzt scharf bei 284° (korr. 285,5°).

Komplexes Zinksalz des Kotporphyrinmethylesters.⁴⁾

Mol.-Gewicht: 757,93.

Zusammensetzung: 61,77% C, 5,32% H, 16,89% O, 7,39% N, 8,63% Zn, 5,94% CH₃.



Darstellung: Durch Vermischen einer Eisessiglösung des Kotporphyrinmethylesters mit einer eben-
solchen von Zinkacetat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange Nadeln, die alkoholische Lösung fluoresciert intensiv rot.

¹⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **96**, 181 [1915].

²⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **96**, 162 [1915].

³⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **97**, 168 [1916].

⁴⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **96**, 164 [1915].

Komplexes Chlorferrisalz des Kotporphyrinmethylesters.¹⁾

Mol.-Gewicht: 783,96.

Zusammensetzung: 59,73% C, 5,14% H, 16,33% O, 7,15% N, 7,12% Fe, 4,52% Cl, 5,74% CH₃.



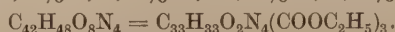
Darstellung: Aus der Lösung des Esters in Eisessig auf Zusatz von wenig gesättigter Kochsalzlösung und Ferroacetat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Derbe Prismen aus der Lösung in Chloroform auf Zusatz von Äther-Alkohol. Zeigt in Pyridinlösung im Spektrum drei Streifen, einen im Rot, zwei im Grün.

Kotporphyrinäthylester.²⁾

Mol.-Gewicht: 736,63.

Zusammensetzung: 68,45% C, 6,57% H, 17,37% O, 7,61% N, 11,82% C₂H₅.



Darstellung: Analog der des Methylesters.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert in langen, schmiegsamen Nadeln, schmilzt bei 217—220°.

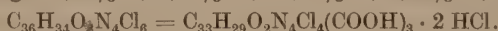
Kotporphyrinogen.³⁾

Bildung: Bei der Reduktion von Kotporphyrin mit Natriumamalgam. Wurde nicht im reinen Zustand gewonnen. Die neutralisierte Lösung gibt mit alkoholischer Zinkacetatlösung eine intensive grünrote Fluoreszenz, die in der Sonne momentan, bei diffusum Licht nach einiger Zeit auftritt.

Tetrachlorkotporphyrin-dichlorhydrat.⁴⁾

Mol.-Gewicht: 863,25.

Zusammensetzung: 50,07% C, 3,97% H, 14,83% O, 6,49% N, 24,65% Cl.



Darstellung: Durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf die Lösung des Kotporphyrinmethylesters in Eisessig und Salzsäure unter Verseifung. Die rote Farbe der Lösung schlägt hierbei bald in Grün um und nach Stehen über Nacht erfolgt reichliche Krystallisation.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Derbe, nadelförmige Prismen mit starkem Oberflächenglanz. Der Stoff ist bei Zimmertemperatur in $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge glatt löslich.

Tetrabromkotporphyrinmethylester-dibromhydrat.⁴⁾

Mol.-Gewicht: 1172,08.

Zusammensetzung: 39,94% C, 3,44% H, 10,92% O, 4,78% N, 40,91% Br, 3,84% CH₃.



Darstellung: Wie beim Tetrachlorderivat bei Verwendung von Bromwasserstoff, wobei keine Verseifung eintritt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadelförmige Prismen mit starkem Oberflächenglanz.

¹⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **96**, 164 [1915].

²⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **96**, 156 [1915].

³⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **97**, 170 [1916].

⁴⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **98**, 23 [1916].

Vierbasisches Porphyrin.¹⁾

Mol.-Gewicht: 696,52.

Zusammensetzung: 63,77% C, 5,21% H, 22,97% O, 8,05% N.



Vorkommen: Wurde bisher nur im Urin gefunden.

Darstellung: Fällt bei der Aufarbeitung des Urins auf Urinporphyrin beim Ansäuern mit Essigsäure aus und ist nicht in Äther löslich. Der aus diesen Teilen hergestellte Methylester ($\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{O}_{10}\text{N}_4$) krystallisiert, er schmilzt scharf bei 240° .

Urinporphyrin.²⁾

Mol.-Gewicht: 828,71 (bestimmt am Methylester in Chloroformlösung).

Zusammensetzung: 57,95% C, 4,40% H, 6,76% N, 30,89% O.



Vorkommen: Im Harn bei chronischer³⁾, kongenitaler⁴⁾, bei akuter, anscheinend idiopathischer⁵⁾ Porphyrinurie, sowie nach Trionalgebrauch⁶⁾; auch in den Knochen⁷⁾. Im normalen Harn und Kot finden sich nur Spuren.

Darstellung: Der eiweißfreie Harn wird mit Essigsäure angesäuert, der Niederschlag filtriert, in Natronlauge gelöst und mit Essigsäure gefällt, dann noch feucht mittels Methylalkohol und Chlorwasserstoff verestert. Der Methylester ist in Chloroform löslich und scheidet sich aus dieser Lösung auf Zusatz von Methylalkohol ab. In den Mutterlaugen sind Kot und ein vierbasisches Porphyrin enthalten, die sich nach der Verseifung dadurch trennen lassen, daß ersteres in Essigsäure haltendem Äther löslich ist, letzteres nicht. — Eisessig-Bromwasserstoff verseift den Methylester bei Zimmertemperatur.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, mikroskopische, rote Nadeln, ist in Äther, Alkohol, Eisessig und Pyridin löslich, ebenso in verdünnten Säuren und Alkalien, auch in Bicarbonat. Wird durch Jodwasserstoff-Eisessig unter Zusatz von rotem Phosphor durch einstündiges Kochen am Rückflußkühler in Kotporphyrin überführt, bei längerer Einwirkung tritt Aufspaltung ein, wobei eine carboxylierte Phonopyrrolcarbonsäure entsteht, Pyrrole aber fehlen. Die Oxydation des Urinporphyrins in schwefelsaurer Lösung durch Chromsäure führt zu einer carboxylierten Hämaminsäure. Durch Reduktion mit Natriumamalgam entsteht eine Leukoverbindung.

Das Spektrum des Urinporphyrins in alkalischer Lösung unterscheidet sich von dem des Kotporphyrins sehr deutlich, auch fluoresciert die Lösung intensiver, von dem des Hämatorphyrins ebenfalls, indem es einen Streifen mehr zeigt als dieses. Mit dem einfachen Spektroskop von Steinheil ergaben die Messungen:

a) 0,02 g freies Urinporphyrin gelöst in 100 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge
I 613—603, II 577—565, III 561—552, IV 542—532, V 511—496.

b) 0,01 g Urinporphyrin in 100 ccm 19proz. Salzsäure
I 598—590, II 576—571, III 558—544.

Physiologische Eigenschaften: Urinporphyrin wirkt in der Verdünnung 1 : 10 000 nicht sensibilisierend auf Paramäcien; auf weiße Mäuse wirkt es im Dunkeln weniger giftig als Kotporphyrin, bei der Belichtung stellt sich das Gegenteil heraus. Der Farbstoff lagert sich besonders in den Ohrknorpeln, auch in den Knochen ab⁸⁾. Urinporphyrin ist harnfähig, findet sich nach subcutaner Einverleibung an ein Kaninchen nur im Harn wieder. Nach

¹⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **96**, 166 [1915].

²⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **95**, 34 [1915]; **96**, 148, 309 [1915]; **97**, 109, 148 [1916]; **98**, 14, 78 [1916].

³⁾ O. Schumm, Zeitschr. f. physiol. Chemie **89**, 123.

⁴⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **95**, 34 [1915].

⁵⁾ O. Löffler, Biochem. Zeitschr. **98**, 1107 [1916].

⁶⁾ Ellinger u. Rieser, Zeitschr. f. physiol. Chemie **98** [1916].

⁷⁾ O. Schumm, Zeitschr. f. physiol. Chemie **98**, 123 [1916].

⁸⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **96**, 309; **97**, 109 [1916].

Einnahme per os durch den normalen Menschen wird es nicht in Kotporphyrin überführt. Im Darm wird es zur Leukoverbindung reduziert. Kotporphyrin wird durch Carboxylierung jedenfalls in Urinporphyrin überführt, um es zu entgiften und harnfähig zu machen¹⁾.

Urinporphyrinmethylester.

Mol.-Gewicht: 926,68.

Zusammensetzung: 60,89% C, 5,44% H, 27,62% O, 6,05% N, 11,33% CH₃.



Darstellung: Durch Veresterung des Urinporphyrins mittels Methylalkohol und Chlorwasserstoff.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Konzentrisch vereinigte Nadeln, in sämtlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Chloroform kalt sehr schwer löslich, heißer Alkohol löst etwas, heißer Eisessig leicht. Die Verseifung des Esters gelingt sowohl mit Eisessig-Bromwasserstoff bei Zimmertemperatur, als durch Kochen mit 10proz. Natronlauge. Schmilzt bei 292°.

Das salzsaure Salz des Esters ist schwer löslich (Unterschied vom Kotporphyrin). Alle Lösungen fluorescieren tiefrot.

Spektroskopie: 0,02 g in 100ccm Chloroform

I 628—620, II zarter Streifen bei 597, III 586—564, IV 541—526, V 513—485²⁾).

Komplexes Kupfersalz des Urinporphyrinmethylesters.⁴⁾

Mol.-Gewicht: 988,23.

Zusammensetzung: 57,10% C, 4,90% H, 25,90% O, 5,67% N, 6,43% Cu, 10,62% CH₃.



Darstellung: Die eisessigsäure Lösung des Esters wird mit einer 1proz. ebensolchen von Kupferacetat versetzt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, verfilzte hellrote Nadeln, in Pyridin löslich.

Komplexes Zinksalz des Urinporphyrinmethylesters.⁵⁾

Mol.-Gewicht: 990,03.

Zusammensetzung: 56,99% C, 4,89% H, 25,86% O, 5,66% N, 6,60% Zn, 10,61% CH₃.



Darstellung: Analog dem Kupfersalz mit Hilfe von Zinkacetat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert wie der Methylester, läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren, die Lösung fluoresciert intensiv rot.

Die spektroskopische Untersuchung mit dem Zeißschen Handspektroskop ergab zwei Streifen: I 575—565, II 550—540.

Komplexes Chlorferrisalz des Urinporphyrinmethylesters.

Mol.-Gewicht: 1015,96.

Zusammensetzung: 55,54% C, 4,76% H, 25,2% O, 5,52% N, 5,49% Fe, 3,49% Cl, 10,33% CH₃.



Darstellung: Die Lösung des Esters in Eisessig wird mit Chlornatrium und Ferroacetat versetzt.

¹⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **96**, 172 [1915].

²⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **97**, 109 [1916].

³⁾ O. Schumm, Zeitschr. f. physiol. Chemie **98**, 123 [1916].

⁴⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **95**, 57 [1915].

⁵⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **97**, 167 [1916].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Derbe Prismen, in Chloroform leicht löslich, sintert ab 230°, bei 280° tritt totale Zersetzung ein. Das Spektrum der Pyridinlösung ist dem des Hämins sehr ähnlich¹⁾.

Urinporphyrinogen.²⁾

Bildung: Durch Reduktion des Urinoporphyrins mittels Natriumamalgam.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ist nur in Lösung erhalten worden, sie gibt die Ehrlichsche Reaktion nicht, oxydiert sich beim Stehen an der Luft zum Urinoporphyrin, mit Essigsäure neutralisiert und mit alkoholischer Zinkacetatlösung versetzt zeigt sie grünrote Fluoreszenz.

Urinporphyrinäthylester.³⁾

Mol.-Gewicht: 1024,56 (bestimmt in Chloroformlösung nach der Siedepunkterhöhungsmethode).

Zusammensetzung: 63,25% C, 6,30% H, 24,98% O, 5,47% N, 30,77% C₂H₅.



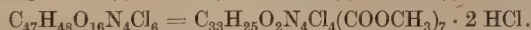
Darstellung: Wird analog dem Methylester bereitet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus der Lösung in Chloroform nach Zusatz der 4—5fachen Menge heißen Äthylalkohols. In sämtlichen Lösungsmitteln außer Chloroform kalt sehr schwer löslich, heißer Alkohol löst etwas, heißer Eisessig leicht. Alle Lösungen fluorescieren tiefrot.

Tetrachlor-urinporphyrinmethylester-dichlorhydrat.⁴⁾

Mol.-Gewicht: 1137,42.

Zusammensetzung: 49,61% C, 4,28% H, 22,51% O, 4,93% N, 18,71% Cl, 9,23% CH₃.



Darstellung: Aus Urinoporphyrinmethylester in Eisessig-Salzsäure gelöst auf Zusatz von Wasserstoffperoxyd, wobei die Farbe in Grün umschlägt. Nach Zugabe von Wasser findet Krystallisation statt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopische, radiär gestreifte Kügelchen. Ist in Chloroform fast unlöslich. Das Spektrum zeigt einen Streifen im Rot und einen auf der Grenze zwischen Blau und Violett.

D. Gallenfarbstoffe.

Bilirubin (Bd. VI, S. 277; Bd. IX, S. 388, 407).

Mol.-Gewicht: 584,50.

Zusammensetzung: 67,78% C, 6,21% H, 9,57% N, 16,43% O.



Die **Konstitution** des Bilirubins ist noch nicht festgestellt, Vorstellungen darüber entwickelte W. Küster^{6) 5)}.

¹⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **95**, 57 [1915].

²⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **97**, 169 [1916].

³⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **95**, 51; **96**, 151 (1915).

⁴⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **98**, 80 [1916].

⁵⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **99**, 86 [1917].

⁶⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **94**, 136 [1915].

Vorkommen: In menschlicher Ascitesflüssigkeit und im menschlichen Blutserum¹⁾; in letzterem wird die Konzentration unter normalen Bedingungen auf unterhalb 1 : 150 000 geschätzt²⁾, 3 : 200 000³⁾.

Die Höhe der Gallenfarbstoffausscheidung beläuft sich beim Hund normal auf 8 mg pro Tag und Kilo⁴⁾.

Bildung: Als Gallenfarbstoff bildendes Organ kommt neben der Leber die Milz in Betracht⁵⁾. In der Pleura- und Peritonealhöhle von Hunden erfolgt die Umwandlung von Hämoglobin in Gallenfarbstoff innerhalb 8 - 24 Stunden. Jedes Endothel ist imstande die Umwandlung zu bewirken⁶⁾.

Darstellung: Das aus Rindergallensteinen isolierte Roh-Bilirubin ist schwefel⁷⁾- und auch chlorhaltig⁸⁾, sobald Chloroform zur Extraktion benutzt worden ist. Die Reinigung erfolgt über das Bilirubinammonium, das durch siedenden Methylalkohol oder durch Eintragen in warmes Pyridin zerlegt wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bilirubin schmilzt bis 400° nicht⁹⁾. Es existiert in verschiedenen Modifikationen, die sich nicht nur durch verschiedene Löslichkeit, sondern auch chemisch unterscheiden. Die dunkelbraunrot gefärbte Modifikation ist in Chloroform leichter löslich als die hellorange gefärbte aus Pyridin (1 : 1450). Frisch aus Dimethylanilin umkrystallisiertes Bilirubin löst sich in Chloroform im Verhältnis 1 : 120, beim Aufbewahren geht die Löslichkeit zurück. Aus heißer verflüssigter Carbonsäure krystallisiert Bilirubin in langgestreckten, feinen hellgelben Nadeln. Es löst sich auch in β -Naphthol-methyläther. Die verschiedenen Modifikationen des Bilirubins verhalten sich gegen Ammoniakgas verschieden, sowohl was die Menge des aufgenommenen Ammoniaks als auch was die Festigkeit des Anhaftens betrifft¹⁰⁾. Die Modifikationen können ineinander übergehen, und zwar geht die orange gefärbte, schwer lösliche unter dem Einfluß von Ammoniak über das Bilirubin-Ammonium in die braunrote, letztere unter dem Einfluß von Chloroform in die orangerot gefärbte Modifikation über¹⁰⁾. Alle Bilirubinmodifikationen halten Lösungsmittel hartnäckig zurück. Die orangegefärbte Modifikation ist in den Rindergallensteinen an Calcium gebunden enthalten, die braunrote ist noch an das Choleprasin gebunden und wird erst nach der Extraktion des letzteren vermittels Eisessig durch Chloroform herausgelöst¹¹⁾. — Bilirubin verhält sich wie eine schwache zweibasische Säure; es wird durch Diazomethan verestert, wobei zwei Methyle eintreten, daneben wird Diazomethan addiert. In saurer wie in alkalischer Lösung wird Bilirubin auch verestert, dabei aber in grüne Farbstoffe verwandelt. Mono-¹²⁾ und Trichloressigsäure¹³⁾, auch Eisessig, sowie Chloral und Bromal¹³⁾ lösen Bilirubin mit grüner Farbe, die Ester der Mono- und Trichloressigsäure lösen dagegen ohne Ergüssen¹⁴⁾, die freien Säuren haben also eine Veränderung des Moleküls bewirkt derart, daß der Atmosphäresauerstoff rascher oxydiert, doch tritt die Verfärbung auch im Wasserstoffstrom ein.

In indifferenten Lösungsmitteln gibt Bilirubin mit wasserfreiem Zinntetrachlorid und Aluminiumchlorid stark gefärbte Additionsprodukte, das fünfte (und sechste?) Sauerstoffatom kann danach als Carbonyl vorhanden sein, in anderen Modifikationen dagegen als Hydroxyl¹⁴⁾. In Lösung von Chloroform entsteht beim Einleiten von Chlorsauerstoffgas ein Additions-

¹⁾ A. Hijmans van den Bergh u. J. J. de la Fontaine Schluiter, Kon. Akad. v. Wetensch. Wis. en Naturk. Afd. **23**, 733; Jahresber. f. Tierchem. **44**, 288 [1914].

²⁾ L. S. Hannema, Nederl. Tijds. v. Geneesk. **1915**, I, 2240; Jahresber. f. Tierchem. **45**, 88; A. Hijmans van den Bergh u. J. Snapper, Nederl. Tijds. v. Geneesk. **1915**, I, 811, 900, 1105, II, 491; Jahresber. f. Tierchem. **45**, 222.

³⁾ G. Lepehne, Deutsch. Archiv f. klin. Med. **132**, 96 [1920].

⁴⁾ C. W. Hooper u. G. H. Whipple, Amer. Journ. of Physiol. **40**, 332; **48**, 349; Jahresber. f. Tierchem. **48**, 220.

⁵⁾ F. Rosenthal, Deutsch. Archiv f. klin. Med. **132**, 129 [1920].

⁶⁾ C. W. Hooper u. G. H. Whipple, Proc. Soc. exp. Biol. New York **13**, 22; Jahresber. f. Tierchem. **45**, 411 [1915].

⁷⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **95**, 78 [1915].

⁸⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **99**, 86 [1917].

⁹⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. Biologie **65**, 173 [1915].

¹⁰⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **99**, 124, 130 [1917].

¹¹⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **91**, 58 [1914].

¹²⁾ R. Maly, Liebig Annalen f. Chemie **175**, 85 [1875].

¹³⁾ M. Piettre, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 1492; Chem. Zentralblatt **1909**, I, 538.

¹⁴⁾ W. Küster u. K. Reihling, Zeitschr. f. physiol. Chemie **94**, 136 [1918].

produkt, das durch Pyridin wieder zerlegt wird¹⁾. Unter der Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig wird nur ein Molekül Bromwasserstoff addiert¹⁾.

Bilirubin gibt keine komplexen Salze. Nach Kupplung mit Diazobenzolchlorid tritt Komplexsalzbildung ein²⁾. Ein Atom Stickstoff wird durch Alkalien als Ammoniak abgesprengt.

Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf in Eisessig suspendiertes Bilirubin entsteht ein ätherlöslicher krystallisierter Stoff vom Schmelzp. 87°, der beim Aufbewahren in eine ätherunlösliche Substanz übergeht, die sich erst bei 260—270° zersetzt³⁾.

Nachweis: Bilirubin gibt mit dem Reagens von Ehrlich (p-Dimethylaminobenzaldehyd) keine Färbung, mit Formaldehyd und konz. Schwefelsäure intensive Blaufärbung. Die Kupplung mit Diazoniumverbindungen tritt in der Galle direkt ein, reines Bilirubin kuppelt erst nach Zusatz von Alkohol⁴⁾.

Modifikation der Gmelinschen Probe durch Anwendung von Nitrit und Essigsäure⁵⁾.

Bilirubin-monoazobenzol.²⁾

Mol.-Gewicht: 688,58.

Zusammensetzung: 67,99% C, 5,85% H, 13,94% O, 12,21% N.



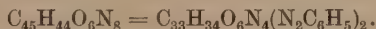
Darstellung: Bilirubin wird in Chloroform gelöst und unter Zusatz von Alkohol mit der 2—8fach molaren Menge einer frisch dargestellten Benzoldiazoniumlösung unter Kühlung versetzt. Die Chloroformlösung wird zur Entfernung des unveränderten Diazoniumchlorids gewaschen und im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 15—20 ccm 95 proz. Alkohols (bei 0,5 g Bilirubinsatz) kochend gelöst, die heiße Lösung filtriert. Das beim Erkalten ausfallende Gemisch von Mono- und Disazofarbstoff wird durch warmen Alkohol getrennt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, braunrote Prismen, in Chloroform und Alkohol leicht löslich, auch in Äther, dagegen nicht in Petroläther löslich, in Eisessig mit roter, in Pyridin mit braunroter Farbe löslich. Aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in violetten Flocken fällbar. In verdünnten Säuren unlöslich, in konz. Salz- oder Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe löslich. In starken Laugen unlöslich, in verdünnten spielend mit rotvioletter Farbe, in Ammoniak mit braunroter Farbe löslich. Die neutrale Lösung in Alkohol zeigt spektroskopisch nur eine vom Grün beginnende gleichmäßige Verdunkelung. Gibt in Eisessig gelöst auf Zusatz von Kupferacetat in Eisessig ein Gemisch komplexer Kupfersalze unter Farbumschlag nach Violett, die durch Chloroform trennbar sind. Die sich mit blauer Farbe färbenden Anteile zeigen ein breites, unscharf begrenztes Absorptionsband im Gelb und Grün.

Bilirubin-disazobenzol.²⁾

Mol.-Gewicht: 792,66.

Zusammensetzung: 68,15% C, 5,59% H, 12,11% O, 14,14% N.



Darstellung: Vgl. Bilirubinmonoazobenzol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Tiefschwarzrote, monokline Krystalle mit deutlichen, an Fuchsin erinnernden Metallglanz. Unter dem Mikroskop erscheinen sie im durchfallenden Licht tief dunkelrot, im auffallenden Licht fast schwarz. Ein Schmelzen wurde bei Temperaturen bis 280° nicht beobachtet. Die Löslichkeitsverhältnisse gleichen denen des Monoazofarbstoffs, in warmem Alkohol ist der Disazofarbstoff schwer löslich.

Bilirubin-azobenzolsulfonsäure (?).⁶⁾

Darstellung: Je 0,1 g reines Bilirubin wird in 100 ccm Chloroform gelöst und nach Zusatz von 250 ccm Alkohol mit einer wässrigen Lösung von 0,2 g Diazobenzolsulfonsäure

¹⁾ W. Küster u. K. Reihling, Zeitschr. f. physiol. Chemie **94**, 136 [1918].

²⁾ H. Fischer u. H. Barrenscheen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **115**, 94 [1921].

³⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **91**, 192; Zeitschr. f. Biologie **65**, 178 [1914].

⁴⁾ A. A. Hymans van den Bergh u. P. Muller, Biochem. Zeitschr. **77**, 90 [1916].

⁵⁾ L. de Jager, Nederl. Tijdschr. v. Geneesk. **1916**, II, 2271; Jahresber. f. Tierchem. **46**, 197.

⁶⁾ H. Fischer u. H. Barrenscheen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **115**, 98 [1921].

portionenweise unter ständigem Schütteln versetzt. Durch Zusatz von Wasser erhält man zwei Schichten; die wässrige wird mit Chloroform ausgeschüttelt und den vereinigten Chloroformauszügen der Azofarbstoff mit 2,5proz. Natriumbicarbonatlösung entzogen. Aus dieser Lösung wird er nach vorsichtiger Neutralisation durch Kochsalz abgeschieden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der freie Farbstoff ist in Wasser, Alkohol, Amylalkohol, Pyridin löslich, nicht löslich in Petroläther, Essigester und verdünnter Essigsäure. Die rote Farbe der wässrigen Lösung schlägt auf Zusatz von Salzsäure in Blauviolett um, weiterer Säurezusatz fällt den Farbstoff in amorphen, schmierigen Flocken. Spektroskopisch zeigt er eine gleichmäßige Absorption vom Grün angefangen. Aus der durch Ammoniak neutralisierten wässrigen Lösung fällt Chlorbarium ein krystallisiertes Salz.

Bilirubin-ammonium.

Mol.-Gewicht: 601,53.

Zusammensetzung: 65,86% C, 6,54% H, 15,96% O, 11,64% N.



Darstellung: 10 g feinst gepulvertes orange gefärbtes Roh- oder 15 g rotbraunes Bilirubin werden mit 75 ccm reinsten Methylalkohols zum Sieden erhitzt und getrocknetes Ammoniakgas auf die Suspension geleitet, bis Lösung eingetreten ist. Diese wird mit Hilfe eines Heißwassertrichters filtriert, das Filter zweimal mit je 15 ccm heißem Methylalkohol nachgespült, der mit Ammoniak gesättigt ist. Bei einstündigem Stehen in einer Kältemischung erstarrt das Filtrat zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und mit wenig eiskaltem Methylalkohol nachgewaschen wird. Ausbeute 6,5 g.

Aus der Mutterlauge wird die Hälfte des Methylalkohols im Wasserstoffstrom abdestilliert, wobei unter Entweichen von Ammoniak Bilirubin ausfällt. Es wird durch Aufleiten von Ammoniak wieder in Lösung gebracht, worauf beim Abkühlen erneute Krystallisation erfolgt. Die Mutterlauge wird schließlich in $\frac{1}{2}$ l Äther eingetragen, die Fällung durch eine Hülse filtriert und sofort mit Chloroform extrahiert, wobei schwefelhaltige Verunreinigungen zurückbleiben. Auch das krystallisierte Bilirubinammonium wird der Extraktion mit Chloroform unterworfen. Das gereinigte Bilirubin wird von neuem in Bilirubinammonium überführt, da es durch die Berührung mit Chloroform chlorhaltig geworden ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das krystallisierte Bilirubinammonium bildet braunrote lange Nadeln, ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Bicarbonat. Beim Erhitzen auf 105° verändert es sich schnell, langsam schon bei Zimmertemperatur und unter der Einwirkung von Ammoniakgas, wobei 8% von diesem aufgenommen, im Vakuum aber wieder abgegeben werden; hierbei verliert es auch von der Darstellung her anhaftenden Methylalkohol. Beim Übergießen mit heißem Methylalkohol oder Pyridin geht es zuerst in Lösung, verliert dann Ammoniak, so daß sich Bilirubin ausscheidet. Bei der Extraktion mit Chloroform liefert es hauptsächlich orangerot gefärbtes Bilirubin, je älter die Präparate sind, desto mehr entsteht von der leichter in Chloroform löslichen, rotbraunen Modifikation des Bilirubins.

Das durch Äther gefällte Bilirubinammonium ist orange gefärbt, amorph und verändert sich an der Luft rasch. Es hält das Ammoniak fester gebunden als das krystallisierte, die Extraktion mit Chloroform liefert hauptsächlich rotbraunes Bilirubin, dauert aber sehr lange¹⁾.

Mesobilirubin.²⁾

Mol.-Gewicht: 588,53.

Zusammensetzung: 67,32% C, 6,85% H, 16,30% O, 9,52% N.



Darstellung: 5 g Bilirubin, in 240 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge gelöst, werden durch molekularen Wasserstoff mit Hilfe von 2 ccm einer 1proz. Lösung von kolloidalem Palladium bei 8stündiger Einwirkung reduziert, worauf mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag in Chloroform gelöst wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Derbe, schwefelgelbe Prismen aus Chloroform, feine verfilzte Nadeln aus Pyridin, löslich in Essigester, nicht löslich in Soda, leicht

¹⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **99**, 86 [1917].

²⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. Biologie **65**, 172 [1914]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2330 [1914].

in Natronlauge. Schmelz- und Zersetzungspunkt 315° . Mesobilirubin wird durch Natriumamalgam zu Mesobilirubinogen reduziert, durch salpetrige Säure zu Hämatinsäure und zum Imid der Methyläthylmaleinsäure oxydiert. Gibt keine Komplexsalzbildung. Gibt die Gmelinsche Reaktion in der gleichen Weise wie Bilirubin und ebenso wenig wie dieses die Ehrlichsche Reaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd.

Bildung: Aus Bilirubin durch Kaliummethylat bei 100° , aus Mesobilirubinogen durch Kaliummethylat bei 150° , neben Xanthobilirubinsäure.

Vorkommen: Neben Bilirubin in sehr geringer Menge in Gallensteinen, namentlich in solchen, die sich in den Gallengängen des Pferdes vorfinden, auch in menschlichen Gallensteinen.

Mesobilirubinogen (Bd. IX, S. 391).¹⁾

Urobilinogen. Hemibilirubin.



Bei der **Darstellung** müssen alle Operationen möglichst unter Ausschluß von Luft und Licht vorgenommen werden. Die Ausbeute an Urobilinogen aus 40 l pathologischen Urins, der die Ehrlichsche Reaktion stark gibt, beträgt 0,02 g.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzpunkt der nicht aciden Form 186 bis 190° , der aciden Form 140 — 160° . Beide Formen verhalten sich wie zweibasische Säuren, beide haben dasselbe Molekulargewicht und gehen leicht ineinander über. Löst man die acide Form in Natriumbicarbonat, so lassen sich der Lösung durch Chloroform 8% als nicht acide Form entziehen.

Wird durch Erhitzen mit Kaliummethylat auf 150° zu Mesobilirubin oxydiert, daneben entsteht Xanthobilirubinsäure.

Xanthobilirubinsäure (Bd. IX, S. 395).²⁾

(Dehydrobilirubinsäure.)



Darstellung: 5 g Mesobilirubinogen werden 3 Stunden mit 50 ccm 10proz. Kaliummethylats auf 190° im Rohr erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und bei Gegenwart von Äther mit Eisessig angesäuert. Der ausfallende hellgelbe Niederschlag wird scharf abgesaugt und mit viel Äther ausgewaschen, dann mehrere Stunden mit Chloroform ausgezogen. Beim Erkalten und Stehen über Nacht krystallisiert die Xanthobilirubinsäure aus. Ausbeute 0,4 g.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Derbe Prismen vom Schmelzp. 294° , während die aus Bilirubinsäure dargestellte Säure bei 285° schmilzt. Beide liefern durch Reduktion mit Natriumamalgam bei Zimmertemperatur dieselbe Bilirubinsäure.

Methylester. Der Schmelzpunkt des mit Hilfe von Methylalkohol und Salzsäure erhaltenen Esters der Xanthobilirubinsäure, die aus Bilirubinsäure hergestellt worden ist, liegt bei 212° , während der Ester der Xanthobilirubinsäure aus Mesobilirubinogen bei 190° schmilzt. Wird Bilirubinsäureester destilliert, so oxydiert er sich dabei zum Ester der Xanthobilirubinsäure, der bei 212° schmilzt³⁾.

Hexachlorrubilinsäure.⁴⁾

Mol.-Gewicht: 573,03 (bestimmt durch Siedepunktserhöhung in Aceton).

Zusammensetzung: 37,71% C, 3,52% H, 16,75% O, 4,89% N, 37,13% Cl.



Darstellung: 1 g orange gefärbtes Bilirubin wird mit 40 ccm Eisessig zu einer feinen Suspension angerieben und hierzu eine Mischung von 45 ccm Salzsäure (1,19) mit 1 ccm Perhydrol-Merck (30proz.) gegeben. Nach kurzer Zeit tritt unter Erwärmung Lösung des Bili-

¹⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. Biologie **65**, 164 [1915].

²⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. Biologie **65**, 179 [1914]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2333 [1914].

³⁾ H. Fischer u. H. Röse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 795 [1914].

⁴⁾ W. Herrmann, Dissertation, Tübingen 1920.

rubins ein, wobei die Farbe über Grün, Blau, Violett in ein tiefes Rot innerhalb 10—15 Minuten übergeht. Man filtriert unangegriffene Bilirubinpartikel durch Glaswolle ab und versetzt das Filtrat mit noch 1 cem Perhydrol, worauf nach 1 Stunde, d. h. sobald fast vollständige Entfärbung eingetreten ist, in 200 cem Wasser eingegossen wird. Der abgesaugte und gewaschene Niederschlag wird aus siedendem Eisessig umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelblich gefärbtes, krystallines Pulver, in Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig und Benzol leicht, im feuchten Zustand auch in Äther löslich, unlöslich in Wasser, Petroläther und Ligroin. Schmelzp. 159—160°, nachdem bei 135° Dunkelfärbung eingetreten ist. Alkalien lösen und nehmen Chlor heraus. Läßt sich mit Aldehyden oder mit Diazobenzolsulfonsäure nicht kondensieren. Die Fichtenspanreaktion fällt nur beim Erhitzen mit Zinkstaub positiv aus. Verliert beim Aufbewahren, rascher beim Erhitzen Chlorwasserstoff.

Monomethylester. $C_{19}H_{22}O_6N_2Cl_6$. Aus der Säure und Methylalkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur. Citronengelbes Pulver, zersetzt sich bei 80°.

Bilinigrin (Bd. IX, S. 409).¹⁾

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bildet mit Alkalien unlösliche Salze, ähnlich wie Bilihumin, und zwar enthalten die mit Carbonaten dargestellten Salze nur die Hälfte der Alkalimenge, welche den mit Ätzalkalien gewinnbaren Salzen eigen ist. Wird durch Kochen mit Alkalien unter Entwicklung von Ammoniak zerlegt.

Bilihumin²⁾

wird der nach erschöpfender Extraktion der Rindergallensteine mit Äther, Wasser, Essigsäure, Äther, Alkohol, Chloroform und Eisessig zurückbleibende Rest genannt.

Bilihumin enthält Asche (Ferriphosphat), Gallenfarbstoff- und Eiweißderivate.

Gibt mit Alkalien unlösliche Salze, ähnlich wie Bilinigrin.

Choleprasin (Bd. VI, S. 286).³⁾

kann nicht als chemisches Individuum angesprochen werden. Wird aus vorbehandelten Gallensteinen durch Eisessig extrahiert. Gibt bei der hydrolytischen Spaltung Histidin, Valin, Leucin, Prolin, kein Tyrosin, ist also aus dem Globin des Hämoglobins entstanden, und zwar durch Reduktion, während die prosthetische Gruppe oxydiert wird.

¹⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **91**, 58 [1914].

²⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **91**, 62 u. **73** [1914].

³⁾ W. Küster u. K. Reihling, Zeitschr. f. physiol. Chemie **94**, 163 [1915].

Pyrrolderivate.

I. Einkernige Pyrrolderivate.

Von

William Küster-Stuttgart.

Tripyrrol (Bd. I, S. 1392).¹⁾

Mol.-Gewicht: 201,21 (bestimmt nach der Siedepunktserhöhungsmethode in absolutem Alkohol).

Zusammensetzung: 71,60% C, 7,50% H, 20,89% N.



Darstellung: 25 cem Pyrrol werden in 100 cem 20proz. Salzsäure gelöst, worauf mit $\frac{1}{2}$ l kalten Wassers verdünnt und mit Ammoniak solange versetzt wird, bis sich ein entstehender Niederschlag nicht mehr vermehrt. Das Filtrat von diesem wird mit Äther ausgeschüttelt und der ätherische Auszug bei Zimmertemperatur im Vakuum eingedampft. Der Rückstand erstarrt dann sehr bald zu einem Krystallkuchen, der mit wenig absolutem Äther anerieben und dann abgesaugt wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Derbe, farblose Prismen aus Ligroin, die nach vorherigem Sintern bei 98—99° schmelzen, in Alkohol leicht löslich. Beim Aufbewahren verlieren die Krystalle ihre Löslichkeit in Äther, krystallisiert man dann aus Äthyl- oder Methylalkohol um, so werden derbe Krystallnadeln erhalten, die bei 121° schmelzen. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein unter Bildung von Ammoniak, bei 300° destilliert dann ein Gemisch von Pyrrol und Indol.

Gibt mit Dimethylaminobenzaldehyd schon bei Zimmertemperatur eine Rotfärbung; das Spektrum weist zwei Streifen im Grün auf, die beide mehr nach dem Gelb zu liegen als der Urobilinstreifen. Beim Kochen wird die Färbung intensiver; das Spektrum zeigt jetzt einen Streifen im Grün, daneben ist das Blau ausgelöscht. Bei der Einwirkung von Natriummethylat bei 230° entsteht kein Tetramethylpyrrol, die Reduktion mit Jodwasserstoff-Eisessig führt nicht zu Pyrrolen, die mit Wasserdampf flüchtig sind²⁾.

2-Methylpyrrol.

Mol.-Gewicht: 81,09.

Zusammensetzung: 74,07% C, 8,64% H, 17,28% N.



Vorkommen: Im Tieröl³⁾.

Bildung: Bei der trockenen Destillation von Knochen⁴⁾. Aus 1-Methylpyrrol bei der Destillation durch ein schwach glühendes Rohr⁵⁾ neben Pyridin. Aus dem Ketazin des 2-Acetylpyrrols beim Erhitzen mit Natriummethylat auf 210°⁶⁾.

¹⁾ M. Dennstedt u. F. Voigtländer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 476 [1894].

²⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **83**, 69 [1913].

³⁾ G. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 173, 1408 [1886].

⁴⁾ Weidelu. G. Ciamician, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 76 [1880]; **14**, 1054 [1881].

⁵⁾ A. Pictet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2792 [1904].

⁶⁾ L. Knorr u. K. Hess, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2633 [1912].

Darstellung: Durch Erhitzen der 2-Methylpyrrol-3-carbonsäure über den Schmelzpunkt (168°)¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, Siedep. 148° . Siedep. $_{717\text{ mm}} = 144,5\text{—}145,5^{\circ}$. $D_4^{15} = 0,9446$. $n_D^{16} = 1,50353$.

Wird durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in 2-Methyl-5-acetylpyrrol (Schmelzpunkt 86°) überführt²⁾, das mit Benzaldehyd zur Cinnamoylverbindung durch Natronlauge kondensiert werden kann³⁾.

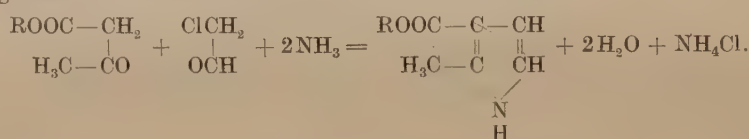
2-Methylpyrrol-3-carbonsäure.

Mol.-Gewicht: 125,10.

Zusammensetzung: 57,58% C, 5,63% H, 25,58% O, 11,20% N.



Darstellung⁴⁾: Der Ester der Säure entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemisch von Acetessigester und Dichloräther, wobei aus letzterem zunächst Chloracetaldehyd gebildet wird:



Als Nebenprodukt tritt die entsprechende Furanverbindung auf. Der Pyrrolester ist durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseifbar.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine verwachsene Nadelchen aus heißem Wasser. Schmelzp. $168^{\circ 5)}$.

Äthylester $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättern, die bei $78\text{—}79^{\circ}$ schmelzen. In Alkohol und Äther leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. In konz. Salpetersäure löst sich der Ester mit rotvioletter Farbe. Die Fichtenspanreaktion ist positiv. Läßt sich mit Aceton kondensieren⁶⁾.

2-Methyl-3, 4, 5-pyrrol-tricarbonsäureester.⁷⁾

Mol.-Gewicht: 297,23.

Zusammensetzung: 56,55% C, 6,44% H, 32,30% O, 4,71% N, 29,03% C_2H_5 .



Darstellung: 6,5 g Aminocrotonsäureester werden mit 10 g Dioxobernstensäureester gemischt und die sich erwärmende Masse nach Zusatz einer Spur Kaliumbisulfat auf $120\text{—}140^{\circ}$ erhitzt, wobei die Kondensation unter Entweichen von Wasser, Alkohol, Ammoniak und Kohlendioxyd sehr lebhaft vor sich geht. Die nicht flüchtigen Produkte — eine dunkle, dickflüssige, grün fluoreszierende Masse — werden in Eisessig gelöst, die Lösung mit Zinkstaub gekocht, wobei die Farbe in helles Gelbgrün übergeht. Nach ca. 1 Stunde wird heiß abgesaugt, das Filtrat in Wasser gegossen und über Nacht sich selbst überlassen. Danach haben sich farblose Nadeln abgeschieden, von denen filtriert wird. Das Filtrat gibt an Äther, besser an Chloroform, 2,4 g des Pyrroltricarbonsäureesters ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende, farblose Krystalle, aus Äther unkrystallisiert bei 104° schmelzend. Fast nicht in Wasser, ziemlich leicht in Äther, leicht in Alkohol löslich, in Soda unlöslich. Beim Kochen mit Alkalien löst sich der Ester rasch, doch findet dabei Zersetzung statt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren gelingt die Fichtenspanreaktion nur schlecht.

¹⁾ E. Benary, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 496 [1911].

²⁾ G. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1408 [1886].

³⁾ M. Dennstedt u. A. Lehne, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1918 [1889].

⁴⁾ E. Benary, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 493 [1911].

⁵⁾ G. Ciamician, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1056 [1881].

⁶⁾ H. Fischer u. W. Zimmermann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **89**, 166 [1914].

⁷⁾ Fr. Feist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1559 [1902].

3-Methylpyrrol.



Darstellung¹⁾: 3-Methylpyrrol-4-(5-)carbonsäure wird aus dem Metallbade im Kohlen-säurestrom bei 150° destilliert, wobei das Pyrrol übergeht.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses, in Äther lösliches Öl mit indol-artigem Geruch. Siedep. _{11 mm} = 45°. Gibt mit Sublimatlösung einen amorphen, weißen Niederschlag. Ein krystallisiertes Pikrat wurde nicht erhalten.

3-Methylpyrrol-4-(oder 5-)carbonsäure.¹⁾

Mol.-Gewicht: 125,10.

Zusammensetzung: 57,58% C, 5,63% H, 25,58% O, 11,20% N.



Darstellung: Bei der Verseifung der 3-Methylpyrrol-4-carbäthoxy-5-carbonsäure durch 20stündiges Kochen mit überschüssiger 20proz. Kalilauge findet zugleich Abspaltung eines Carboxyls statt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Flocken, in Alkohol und Äther spielend leicht, in Wasser ziemlich leicht, in Petroläther nicht löslich. Schmelzp. 149°.

3-Methyl-4-carboxäthylpyrrol-5-carbonsäure.²⁾

Mol.-Gewicht: 197,145.

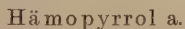
Zusammensetzung: 54,81% C, 5,62% H, 32,47% O, 7,10% N.



Darstellung: Durch Kondensation von Oxalessigester mit Aminoacetonchlorhydrat in alkalischer Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, derbe, monokline Prismen, in Wasser und Äther schwer, in Alkohol leichter löslich. Schmelzp. 196°.

3-Methyl-4-äthylpyrrol (Bd. IX, S. 368, 403).



Mol.-Gewicht: 109,13.

Zusammensetzung: 77,00% C, 10,16% H, 12,84% N.



Darstellung: Durch Reduktion des Hämins mittels Eisessig-Jodwasserstoff in einer Ausbeute von 0,75%. Es müssen daher mindestens 250 g Hämin reduziert werden, um das Pyrrolderivat in ausreichender Menge erhalten zu können. Die Trennung vom Hämo-, Krypto- und Phyllopyrrol gelingt dadurch, daß das 3-Methyl-4-äthylpyrrol kein Pikrat bildet. Aus der Mutterlauge der in Äther schwer löslichen Pikrate des Hämo- und des Kryptopyrrols (siehe diese) wird der Äther im Luftstrom bei Zimmertemperatur abgedunstet, der Rückstand mit viel Petroläther durchgearbeitet und dann abgenutscht. Die petrolätherische Lösung wird mit viel Wasser unterschichtet und durch allmähliche Zugabe von Natronlauge und kräftiges Durchschütteln von der Pikrinsäure befreit, worauf sie durch Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert wird. Der Rückstand beträgt etwa 2 g³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. _{18 mm} = 81°. Durch Behandlung mit Kaliumäthylat im Rohr bei 220° bildet sich 2,4,5-Triäthyl-3-methylpyrrol, das auch durch Äthylierung von 2,5-Diäthyl-3-methylpyrrol erhalten werden kann³⁾.

Durch Oxydation mit Chromtrioxyd in schwefelsaurer Lösung entsteht das Methyl-äthylmaleinimid^{4) 5)}.

¹⁾ O. Piloty u. P. Hirsch, Liebigs Annalen d. Chemie **395**, 71 [1913].

²⁾ O. Piloty u. P. Hirsch, Liebigs Annalen d. Chemie **395**, 70 [1913].

³⁾ H. Fischer u. K. Eismayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1821, 1826 [1914].

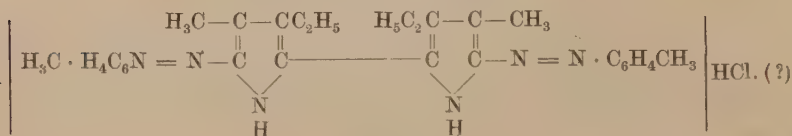
⁴⁾ O. Piloty und J. Stock, Liebigs Annalen d. Chemie **392**, 235 [1912].

⁵⁾ H. Fischer u. K. Eismayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1826 [1914].

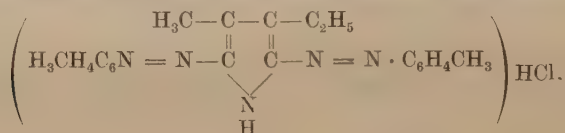
Azofarbstoffe. Bisubstituierte Pyrrole kuppeln mit Diazobenzolsulfonsäure ohne Zusatz von Säuren.

Beim Ausschütteln einer ätherischen Lösung des 3-Methyl-4-äthylpyrrols mit p-Toluoldiazoniumchloridlösung entsteht neben:

[Bi-(3, 4-Methyläthylpyrrol-)azo-p-toluol-]hydrochlorid
(Bd. IX, S. 403).



3, 4-Methyläthylpyrrol-bis-(azo-p-toluol-)hydrochlorid.¹⁾



Mol.-Gewicht: 381,81.

Zusammensetzung: 66,03% C, 6,33% H, 18,34% N, 9,29% Cl.



Darstellung: Das Gemisch der Azofarbstoffe wird mit Hilfe von Chloroform getrennt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rotbraune Nadelchen aus ätherischer Lösung auf Zusatz einiger Tropfen salzsäurehaltigen Äthers. In Chloroform unlöslich, in warmem Alkohol leicht löslich. Die freie Base löst sich in Äther.

3, 4-Methyläthylpyrrol-bis-(azobenzol).²⁾

Mol.-Gewicht: 317,30.

Zusammensetzung: 71,89% C, 6,04% H, 22,07% N.



Der aus rohem Hämapyrrol erhaltene Bisazofarbstoff (Bd. VI, S. 257) leitet sich vielleicht vom 3-Methyl-4-äthylpyrrol ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die freie Base krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, glänzenden Nadeln, löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, wenig löslich in Benzol. Schmelzp. 171—172°.

2, 3-Dimethyl-4-äthylpyrrol.

Hämapyrrol.



Darstellung: 50 g Hämin werden in eine Mischung von 830 ccm Eisessig und 420 ccm Jodwasserstoff (1,96) eingetragen und eine Stunde im siedenden Wasserbade erwärmt, dann werden ca. 40 g Phosphoniumjodid zugefügt, wobei die Lösung fast farblos wird. Das Säuregemisch wird darauf unter vermindertem Druck bei ca. 80° abdestilliert, der grünbraune Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Soda schwach alkalisch gemacht und die Pyrrole mit Wasserdampf im Kohlensäurestrom abdestilliert. Der Rückstand wird auf die Phosphopyrrolecarbonsäuren verarbeitet. Das Destillat wird dreimal mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum bei Zimmer-

¹⁾ L. Marchlewski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 413 [1912]; J. Grabowski u. L. Marchlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2159 [1914].

²⁾ L. Leyko u. L. Marchlewski, Bull. de l'Acad. des sciences de Cracovie, Serie A, 1911, Mai.

temperatur abdestilliert. Ausbeute 13 g Häm-, Krypto-, Phyllopyrrol und wenig 3-Methyl-4-äthylpyrrol.

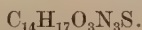
Zur Abtrennung des Hämopyrrols wird die Lösung des Pyrrolgemisches in der gleichen Menge Äther mit der achtfachen Menge 10proz. ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt, wobei sich ein Krystallbrei bildet, der heftig durchgeschüttelt und dann $\frac{1}{4}$ Stunde in Eis gestellt wird. Dann wird abgesaugt und mit der $7\frac{1}{2}$ -fachen Menge obiger Pikrinsäurelösung, die zugleich als Fällungsmittel dient, nachgewaschen (siehe Kryptopyrrol). Das Pikrat des Hämopyrrols kann aus der 10fachen Menge heißen Alkohols umkrystallisiert werden. Zur Gewinnung des Hämopyrrols wird das Pikrat durch Natronlauge zerlegt, worauf mit Äther extrahiert wird¹⁾.

Hämopyrrol entsteht auch durch reduktive Spaltung des Mesoporphyrins²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das in Wasser wenig lösliche Hämopyrrol löst sich in $\frac{1}{10}$ -n-Salzsäure ziemlich rasch, die Lösung gibt mit Goldchlorwasserstoffsäure eine ölige, rasch verharzende Fällung³⁾. Gibt in schwefelsaurer Lösung durch Natriumnitrit ein Oxim des Methyläthylmaleinimids⁴⁾, durch Oxydation mit Chromsäure das Imid selbst⁵⁾, durch Natriummethylat wird es bei höherer Temperatur methyliert und in Phyllopyrrol überführt⁷⁾, durch Äthylat in 2,3-Dimethyl-4,5-diäthylpyrrol⁸⁾. Die Fichtenspanreaktion erfolgt mit im Holz vorhandenen Aldehyden⁵⁾.

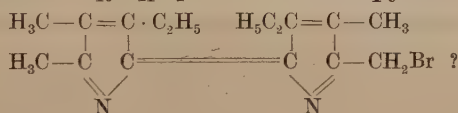
Physiologisches Verhalten: Werden einem Kaninchen 30 ccm einer konzentrierten wässrigen Hämopyrrollösung per os beigebracht, so zeigt der Harn bei Zimmertemperatur schwach positive Aldehydreaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd. Nach Versetzen mit alkoholischer Zinkacetatlösung tritt schöne Fluoreszenz auf und spektroskopisch ist ein starkes Band von 508—490 $\mu\mu$, bis 480 $\mu\mu$ Verdunkelung erkennbar⁹⁾.

Hämopyrrolazobenzolsulfonsäure (Bd. IX, S. 370).



Physikalische und chemische Eigenschaften: Gegen Luft und Licht empfindliche, orangefarbene Nadelchen. Gießt man die sodaalkalische Lösung auf Filtrierpapier und betupft mit diazotiertem Nitranilin, so läuft der Rand purpurrot an und die ganze betupfte Fläche wird nach kurzer Zeit intensiv blau (Unterschied gegenüber β -Azofarbstoffen)¹⁰⁾.

Farbstoff $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Br}$ aus Hämopyrrol.¹¹⁾



Mol.-Gewicht: 321,11.

Zusammensetzung: 59,80% C, 6,59% H, 8,73% N, 24,89% Br.

Darstellung: Das bromwasserstoffsaurer Salz entsteht bei der Einwirkung von Brom (3,2 g) in Eisessig auf eine Lösung von Hämopyrrol (2,2 g) in Eisessig (15 ccm), wobei unter Dunkelfärbung Erwärmung und Bromwasserstoffentwicklung eintritt. Um Verschmierung zu vermeiden, muß schnelle Krystallisation erzielt werden durch Zusatz von Impfkristallen, die man durch Aufgießen einer Probe auf einen Objektträger und heftiges Reiben mit einem

¹⁾ H. Fischer u. K. Eismayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1823 [1914].

²⁾ H. Fischer u. F. Meyer-Betz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 96 [1912].

³⁾ R. Willstätter u. Y. Asahina, Liebigs Annalen d. Chemie **385**, 204 [1911].

⁴⁾ O. Piloty u. J. Stock, Liebigs Annalen d. Chemie **392**, 238 [1912].

⁵⁾ R. Willstätter u. Y. Asahina, Liebigs Annalen d. Chemie **385**, 206 [1911].

⁶⁾ W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2953 [1902]; Liebigs Annalen d. Chemie **346**, 1 [1905/6]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **55**, 526 [1908].

⁷⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 468 [1912].

⁸⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 470 [1912].

⁹⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 240 [1911].

¹⁰⁾ H. Fischer u. F. Bartholomäus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 1919 [1912]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **76**, 483 [1912].

¹¹⁾ H. Fischer, Sitzungsbericht d. Bayr. Akad. d. Wiss. (Math. physik. Kl.) **1915**, 412.

Glasstabe über die ganze Fläche erzielt. Die Krystalle werden durch Absaugen getrennt und mit Eisessig, Alkohol und Äther gewaschen, worauf im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 0,1—0,8 g. Zur Gewinnung des freien Farbstoffs wird das Salz in Chloroformlösung mit Kalilauge behandelt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Derbe Prismen aus Alkohol, in Äther, Petroläther, Chloroform löslich. Schmelzp. 119—120°. Gibt ein intensives Urobilinspektrum. Bei der Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff bildet sich Hämopyrrol.

Bromwasserstoffsäures Salz $C_{16}H_{21}N_2Br \cdot HBr$, läßt sich aus Chloroform-Petroläther umkrystallisieren.

Pikrat $C_{16}H_{21}N_2Br \cdot C_6H_3O_7N_3$. Im auffallenden Licht stahlblau glänzende Prismen, im durchfallenden Licht rot.

2, 3-Dimethylpyrrol (Bd. IX, S. 376).



Darstellung: Durch Erhitzen von 2, 3-Dimethylpyrrol-4-carbonsäure auf 190—195° im Kohlensäurestrom¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses Öl mit indolartigem Geruch. Siedep. $_{11\text{ mm}} = 62^\circ$.

Pikrat $(C_6H_9N)_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Aus 2, 3-Dimethylpyrrol und feuchtätherischer Pikrinsäurelösung; fällt erst nach längerem Stehen in der Kälte als hellgelber Niederschlag, kann aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmelzp. 146,5°.

2, 3-Dimethylpyrrol-4-(oder 5-)carbonsäure.¹⁾

Mol.-Gewicht: 139,12.

Zusammensetzung: 60,41% C, 6,52% H, 23,00% O, 10,07% N.



Darstellung: Durch Verseifung der 2, 3-Dimethyl-4-carboxyäthylpyrrol-5-carbonsäure mit Kalilauge, wobei Abspaltung eines Moleküls Kohlensäure erfolgt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flockige Abscheidung aus Äther-Petroläther, schwach rosarot gefärbt. Schmelzp. 188°. Läßt sich mit Formaldehyd zu einem Dipyrrolmethanderivat kondensieren²⁾.

2, 3-Dimethyl-4-carboxyäthylpyrrol-5-carbonsäure.³⁾

Mol.-Gewicht: 211,16.

Zusammensetzung: 56,85% C, 6,20 %H, 30,31% O, 6,63% N, 13,74% C_2H_5 .



Darstellung: Durch Kondensation von Aminobutanon und Oxalessigester mittels überschüssiger Kalilauge; als Nebenprodukt entsteht Tetramethylpyrazin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Estersäure kann durch vorsichtiges Ansäuern ihrer alkalischen Lösung in Eiskälte gefällt werden. Ist in Wasser und Äther schwer löslich, aus Alkohol umkrystallisiert bildet sie kurze, abgestumpfte, rein weiße Prismen, die bei 201° unter Abspaltung von Kohlendioxyd schmelzen.

2, 3-Dimethyl-4-acetylpyrrol-5-carbonsäure.⁴⁾

Mol.-Gewicht: 181,145.

Zusammensetzung: 59,64% C, 6,12% H, 26,50% O, 7,73% N.



Darstellung: Zu einer Lösung von 9,6 g Aminobutanonchlorhydrat in 10 ccm Wasser werden allmählich 12,5 g Oxalylaceton in schwach alkalischer Lösung gefügt, in der Weise,

¹⁾ O. Piloty u. P. Hirsch, Liebigs Annalen d. Chemie **395**, 73 [1913].

²⁾ O. Piloty, J. Stock u. E. Dormann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1129 [1914].

³⁾ O. Piloty u. P. Hirsch, Liebigs Annalen d. Chemie **395**, 72 [1913].

⁴⁾ O. Piloty u. A. Blömer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3750 [1912].

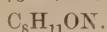
daß Portionen von 2,5 g in Abständen von 24 Stunden eingetragen werden. Zur Lösung werden dabei je 10 cm 10proz. Natronlauge benutzt. Das Gemisch bleibt im ganzen 5 Tage bei 40° in einer verschlossenen Flasche stehen. Es beginnt dann die Abscheidung einer braun-gefärbten Krystallmasse, während die Flüssigkeit dunkelrotbraun wird. Der Niederschlag enthält ein Gemisch der gesuchten Pyrroldcarbonsäure mit Tetramethylpyrazin; der größere Teil der ersteren befindet sich als Natriumsalz in Lösung. Zur möglichst vollständigen Abscheidung des Pyrazins läßt man noch 12 Stunden im Eisschrank stehen, filtriert und säuert das Filtrat mit Essigsäure an. Der Filtrierückstand wird zur Entfernung der Base mit Wasserdampf destilliert und der hier verbleibende Rückstand zusammen mit der durch Essigsäure bewirkten Fällung aus Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nahezu farblose, prismatische Stäbchen aus Alkohol, schmilzt bei 204°.

2, 3-Dimethyl-4-acetylpyrrol.¹⁾

Mol.-Gewicht: 137,14.

Zusammensetzung: 70,03% C, 8,09% H, 11,67% O, 10,21% N.



Darstellung: 2, 3-Dimethyl-4-acetylpyrrol-5-carbonsäure wird in Pillen zu etwa 0,5 g gedrückt und in einem Kölbchen unter Kohlensäure auf ca. 215° gehalten, wobei die Abspaltung von Kohlendioxyd rasch und gleichmäßig stattfindet. Beim Erkalten erstarrt der schwach braun gefärbte Sirup zu einer blättrigen Krystallmasse.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Allseitig zugeschärfte, prismatische Täfelchen aus Wasser; löslich in Essigester. Schmelzp. 137°.

Das Hydrazon oder das Ketazin, das sich beim Erhitzen mit Hydrazin im kochenden Wasserbade bildet, wird durch Natriumäthylat bei 160° in Hämopyrrol überführt.

2, 3-Dimethylpyrrol-4-propionsäure (Bd. VI, S. 259; Bd. IX, S. 380).

Hämo- oder Phonopyrroldcarbonsäure (a).



Darstellung: Durch Reduktion von Hämin mittels Eisessig-Jodwasserstoff (vgl. bei Hämopyrrol²⁾). Nach dem Übertreiben der Pyrrole mit Wasserdampf wird die sodaalkalische Lösung vom Eisenschlamm durch Absaugen getrennt und das Filtrat — kongosauer — erschöpfend mit Äther extrahiert. Der Rückstand der ätherischen Lösung wird mit Hilfe von Methylalkohol und Chlorwasserstoff verestert. Die Trennung der Phono- von der Isophonopyrroldcarbonsäure gelingt dann über die Pikrate der Ester.

Bildung: Phonopyrroldcarbonsäure entsteht auch bei der Reduktion von Kot-, aber nicht von Urinoporphyrin³⁾, sowie von Bilirubin⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Läßt sich aus heißem Wasser umkrystallisieren und schmilzt bei 131°. Bei stark vermindertem Druck destilliert die Säure unzersetzt, bei schneller Destillation spaltet sich Kohlendioxyd ab unter Bildung von Hämopyrrol⁵⁾, bei langsamer Destillation entsteht Phonopyrrol, das sich als Gemisch von 2, 3-Dimethyl-5-äthyl- und 2, 3, 5-Trimethylpyrrol erwiesen hat²⁾. — Durch Oxydation entsteht Hämatinsäure⁶⁾, mit Phtalsäureanhydrid bei 190° ein Kondensationsprodukt $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}^7)$, die Kondensation mit Glyoxal führt unter Spaltung des letzterem zu einem zweikernigen Pyrrolderivat, das auch bei der Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Phonopyrroldcarbonsäure entsteht^{8) 9)}.

¹⁾ Piloty u. A. Blömer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3750 [1912].

²⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 3313 [1911]; **45**, 1315 [1912]; **47**, 791 [1914].

³⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **98**, 17 [1916]; **98**, 86.

⁴⁾ H. Fischer u. H. Röse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 795 [1914].

⁵⁾ O. Piloty, J. Stock u. E. Dörmann, Liebigs Annalen d. Chemie **377**, 16; **406**, 342 [1914].

⁶⁾ O. Piloty, Liebigs Annalen d. Chemie **366**, 237 [1909].

⁷⁾ H. Fischer u. Fr. Krollpfeiffer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 270 [1912].

⁸⁾ H. Fischer u. K. Eismayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2019 [1914].

⁹⁾ O. Piloty u. W. Krannich u. H. Will, Bericht d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2531 [1914].

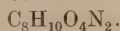
Das Pikrat der Phonopyrrolearbonsäure schmilzt bei 163°.

Der Methylester der Phonopyrrolearbonsäure $C_{10}H_{15}O_2N$ schmilzt bei 59° und gibt ein braungefärbtes Pikrat, das bei 122° schmilzt und in Essigester viel schwerer löslich ist als das Pikrat des Esters der Isosäure (Trennung der beiden Säuren). Durch Jodwasserstoffsäure läßt sich der Ester zur Säure verseifen¹⁾. Kondensiert sich leicht mit Formaldehyd oder Glyoxal zum Bis-(2, 3-dimethylpyrrol-4-propionsäureester)methan²⁾.

Oxim der Hämopyrrolearbonsäure.³⁾

Mol.-Gewicht: 198,14.

Zusammensetzung: 48,47% C, 5,09% H, 32,30% O, 14,14% N.



Darstellung: Durch Eintragen von Natriumnitrit in die schwefelsaure Lösung der Säure. Entsteht auch bei analoger Behandlung des Bilirubins oder des mit Natriumamalgam reduzierten Bilirubins⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert in auf beiden Seiten scharf zugespitzten Blättchen, ist in Bicarbonat löslich, in Wasser 1 : 110, in Alkohol schwer, in Äther nicht löslich. Schmelzp. 246° (bei 205° Braunfärbung, bei 221° Sintern).

2, 3, 4-Trimethylpyrrol (Bd. IX, S. 377).

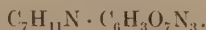


Darstellung: a) 20 g Aminoacetonchlorhydrat werden mit 10 g Methyläthylketon mittels 100 cem 30 proz. Kalilauge kondensiert. Nach 20tägigem Stehen wird das Pyrrol mit Wasserdämpfen abdestilliert und aus dem mit Ammonsulfat gesättigten Destillat ausgeäthert. Ausbeute 4,2 g⁵⁾. b) Aus Trimethylpyrrolketonphenyl-o-carbonsäure durch Verseifung mit Eisessig-Jodwasserstoff⁶⁾.

Bildung: Aus Bis-(3, 5-dimethylpyrrol-4-)methan durch energische Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses Öl, das in Eiskälte erstarrt. Siedep. $_{10\text{ mm}}$ = 71—72,5°⁵⁾. Derbe Prismen, gegen Licht und Luft empfindlich, schmilzt bei 37—38°, färbt sich beim Stehen schnell rot, um dann zu verharzen.

Pikrat.



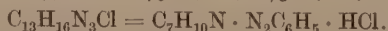
Darstellung: Die ätherische Lösung des Pyrrols liefert mit feuchtätherischer Pikrinsäurelösung ein sofort ausfallendes Salz.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Unregelmäßig gezackte, gelbe, prismatische Blättchen aus absolutem Alkohol, schmilzt bei 140° unter Zersetzung (147—148°)⁶⁾.

2, 3, 4-Trimethylpyrrol-azobenzol-chlorhydrat.

Mol.-Gewicht: 249,69.

Zusammensetzung: 62,50% C, 6,46% H, 16,83% N, 14,20 %Cl.



Darstellung: Durch Kuppelung des Pyrrols mit Benzol-Diazoniumchlorid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe, langgestreckte, an beiden Enden zugespitzte Prismen aus salzsäurehaltigem verdünnten Alkohol. Schmelzp. 165—166°.

¹⁾ H. Fischer u. H. Röse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3274 [1912]; **47**, 792 [1914].

²⁾ H. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2022—2023 [1914].

³⁾ O. Piloty, Liebigs Annalen d. Chemie **366**, 263 [1909]; **388**, 318 [1912].

⁴⁾ H. Fischer u. H. Röse, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 402—403 [1912].

⁵⁾ O. Piloty u. P. Hirsch, Liebigs Annalen d. Chemie **395**, 68 [1913].

⁶⁾ H. Fischer u. A. Hahn, Zeitschr. f. physiol. Chem. **84**, 257 [1913].

⁷⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **83**, 60 [1913].

2, 3, 4-Trimethylpyrrolazobenzolsulfonsäure.¹⁾

Mol.-Gewicht: 293,18.

Zusammensetzung: 53,22% C, 5,15% H, 16,36% O, 14,33% N, 10,93% S.



Darstellung: Die ätherische Lösung des Trimethylpyrrols wird mit einer salzsauren Lösung von Diazobenzolsulfonsäure geschüttelt, wobei der Farbstoff ausfällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rotgefärbter Stoff, unter dem Mikroskop feine, gelbe Nadeln. Die alkoholische Lösung wird an der Luft sehr schnell grün. Die Lösung in $\frac{1}{10}$ n-NaOH auf Fließpapier gebracht gibt mit Salzsäure betupft keinen Farbenumschlag, mit diazotiertem Nitroanilin tiefe Blaufärbung.

2, 3-Dimethyl-5-äthylpyrrol.

Bildung: Bei der Destillation der Phonopyrrolcarbonsäure²⁾.

Darstellung: Isonitrosomethyläthylketon und Dipropionylmethan werden zu 2, 3-Dimethyl-4-propionyl-5-äthylpyrrol kondensiert und der Propionylrest durch Behandlung mit mäßig konz. Schwefelsäure abgesprengt³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus sodaalkalischer Lösung mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, in Äther löslich. Geht durch Natriumäthylat im Rohr bei 220° in 2, 3-Dimethyl-4, 5-diäthylpyrrol über, das unter gleichen Bedingungen auch aus Hämopyrrol gebildet wird.

2, 3-Dimethyl-5-äthylpyrrolazobenzolsulfonsäure.

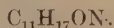
Darstellung: Die ätherische Lösung des Pyrrols wird mit Diazobenzolsulfonsäure unter Zusatz von Normalsalzsäure ausgekuppelt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bronzefarbige, halbmondartige Gebilde, löslich in $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge mit gelber Farbe.

2, 3-Dimethyl-4-propionyl-5-äthylpyrrol.³⁾

Mol.-Gewicht: 179,15.

Zusammensetzung: 73,68% C, 9,57% H, 7,83% O, 7,82% N.



Darstellung: Zu einer abgekühlten Lösung von 10,1 g Isonitrosomethyläthylketon und 14 ccm Dipropionylmethan in 200 ccm Eisessig werden nach und nach 50 g Zinkstaub gegeben, worauf $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt wird. Dann wird in der Weise abgesaugt, daß das Filtrat direkt in Wasser einläuft, wobei sich das Pyrrol abscheidet. Ausbeute ca. 27%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadelchen, in Alkohol, Eisessig und Chloroform sehr leicht löslich, aus den beiden ersten Lösungsmitteln krystallisiert das Pyrrol auf Zusatz von Wasser, aus dem letzteren auf Zusatz von Petroläther aus. In Äther und Benzol ist es etwas schwerer, in Petroläther schwer löslich. Der Schmelzpunkt der aus 50 proz. Methylalkohol umkrystallisierten Substanz liegt bei 118—119°, vorher tritt Sintern ein. Bei 100° im Vakuum findet Sublimation statt.

Mit p-Dimethylaminobenzaldehyd tritt in der Hitze Kondensation ein, das Spektrum zeigt einen breiten Streifen im Grün, der im Vergleich zu den anderen Pyrrolen etwas mehr nach Blau verschoben ist. Mittels mäßig konz. Schwefelsäure läßt sich der Propionylrest abspalten.

¹⁾ H. Fischer u. A. Hahn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **84**, 258 [1913].

²⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 1922 [1912].

³⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 1983 [1912].

2, 4 = 3, 5-Dimethylpyrrol.



Darstellung: Durch Erwärmen von 3, 5-Dimethyl-2, 4-pyrroldicarbonsäureester mit mäßig konz. Schwefelsäure^{1) 2) 3)} oder durch Kondensation von Aminoacetonchlorhydrat mit Aceton durch 30proz. Natronlauge⁴⁾.

Bildung: Bei der Reduktion von Bis-(2, 4-dimethyl-5-acetylpyrrol-)methylmethan durch Eisessig-Jodwasserstoff⁵⁾ oder aus Bis-(3, 5-Dimethyl-4-carbäthoxyrpyrrol-)phenylmethan bei gleicher Behandlung⁶⁾, aus 3, 5-Dimethylpyrrol-2-propionsäure bei der Destillation unter Abspaltung des ganzen Propionsäurerestes⁷⁾, sowie aus 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol durch Natriummethylat bei 200°⁸⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, blau fluoreszierende Flüssigkeit, aus sodaalkalischer Lösung mit Wasserdämpfen flüchtig. Siedep. $_{10\text{ mm}} = 62\text{--}63^\circ$; Siedep. 171° (über Bariumoxyd). Ist wenig in Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Unter Abschluß von Luft lange haltbar, färbt sich bei Luftzutritt sehr bald rot. Die Oxydation mit Chromtrioxyd gibt Citraconimid⁹⁾. Verbindet sich bei 190° mit Phthalsäureanhydrid¹⁰⁾. Gibt in Alkohol gelöste intensive Aldehydreaktion¹¹⁾. Spektroskopisch ein Urobilinogenstreifen (λ 580—505 μ).

Kondensiert sich mit Glyoxal zu Bis-(2, 4-dimethylpyrrol-)methen¹²⁾.

Bei der Einwirkung von Brom entstehen zwei verschiedene Farbstoffe¹³⁾.

Physiologisches Verhalten: Nach Einverleibung per os an ein Kaninchen tritt ein Stoff im Harn auf, der die Aldehydreaktion bei Zimmertemperatur gibt. Spektroskopisch zeigte die Probe eine Urobilinogenband (λ 566 = 540 μ). Nach Versetzen mit Zinkacetat starke Fluoreszenz, spektroskopisch ein Streifen von $\lambda = 505\text{--}470\ \mu$, sowie starke Verdunkelung der rechten Seite des Spektrums¹¹⁾.

Pikrat.

Mol.-Gewicht: 324,2.

Zusammensetzung: 44,44% C, 3,73% H, 34,55% O, 17,29% N.



Darstellung: In die feuchtätherische Lösung des 3, 5-Dimethylpyrrols wird gepulverte Pikrinsäure eingetragen, worauf das Pikrat bei Eiskühlung auskristallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, bei $92\text{--}93^\circ$.

3, 5-Dimethylpyrrolazobenzol.¹⁴⁾

Mol.-Gewicht: 199,19.

Zusammensetzung: 72,32% C, 6,58% H, 21,10% N.



Darstellung: Aus 3, 5-Dimethylpyrrol und Benzol-Diazoniumchlorid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellrote Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. $118/119^\circ$. Liefert mit Phenylisocyanat den Harnstoff $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ON}_4$ (Schmelzp. $70/71^\circ$).

¹⁾ L. Knorr, Liebigs Annalen d. Chemie **236**, 318 [1886].

²⁾ L. Marchlewski, Extrait du Bull. de l'Acad. des sciences de Cracovie A, 1910, 2.

³⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **80**, 6 [1912].

⁴⁾ O. Piloty u. P. Hirsch, Liebigs Annalen d. Chemie **395**, 65 [1913].

⁵⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **83**, 62 [1913].

⁶⁾ H. Fischer u. H. Röse, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 401 [1912].

⁷⁾ H. Fischer u. H. Röse, Zeitschr. f. physiol. Chemie **91**, 187 [1914].

⁸⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **80**, 14 [1912].

⁹⁾ G. Plancher u. Cattadori, Atti R. Accad. de Lincei Roma [5] **12**, I, 10; Chem. Centralbl. **1903**, I, 838.

¹⁰⁾ H. Fischer u. Fr. Krollpfeiffer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 272 [1912].

¹¹⁾ H. Fischer u. Fr. Meyer-Betz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 236 [1911].

¹²⁾ H. Fischer u. Joh. Bäumer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 3272 [1914].

¹³⁾ H. Fischer, Sitzungsbericht d. Bayr. Akad. d. Wiss. **1915**, 415—416.

¹⁴⁾ G. Plancher u. E. Soncini, Atti R. Accad. d. Lincei Roma [5] **10**, I, 299; Chem. Centralbl. **1901**, I, 1323.

3, 5-Dimethylpyrrol-bis-azobenzolchlorhydrat.¹⁾²⁾

Mol.-Gewicht: 339,74.

Zusammensetzung: 63,60% C, 5,34% H, 20,62% N, 10,44% Cl.



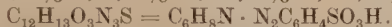
Darstellung: Durch Auskuppeln einer ätherischen Lösung des Pyrrols mit Benzoldiazoniumchlorid und Salzsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rubinrote Nadeln mit starkem Metallglanz, in Alkohol und Äther mit blauer, in Chloroform mit violettblauer Farbe löslich.

3, 5-Dimethylpyrrolazobenzolsulfonsäure.³⁾

Mol.-Gewicht: 279,25.

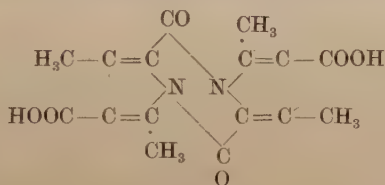
Zusammensetzung: 51,59% C, 4,69% H, 17,19% O, 15,05% N, 11,48% S.



Darstellung: Durch Auskuppeln einer ätherischen Lösung des Pyrrols mit einer wässrigen Lösung von Diazobenzolsulfonsäure ohne Zusatz von Salzsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbbraune Nadeln.

Pyrocoll der 3, 5-Dimethyl-2, 4-pyrroldicarbonsäure.⁴⁾



Mol.-Gewicht: 330,21.

Zusammensetzung: 58,17% C, 4,27% H, 29,07% O, 8,49% N.



Darstellung: Die 3, 5-Dimethyl-2, 4-pyrroldicarbonsäure wird mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid 3—4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei sich die anfangs gebildete Lösung fast schwarz färbt. Nach Abdestillieren der Flüssigkeit im Vakuum hinterbleibt ein Rückstand, der durch Waschen mit Alkohol entfärbt wird. Zur Reinigung wird er in Soda gelöst, die Lösung durch Essigsäure gefällt und der pulverige Niederschlag mit Alkohol ausgekocht.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Fast unlöslich in Wasser und organischen Solventien, zersetzt sich erst über 300°, wobei Dimethylpyrocoll entsteht, ist resistent gegen Mineralsäuren. In verdünnten Alkalien löslich.

Die Salze sind alle sehr wenig in Wasser löslich, das Magnesiumsalz krystallisiert in glänzenden Nadelchen.

Der Äthylester $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ entsteht beim Kochen der 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-carbonsäure mit Essigsäureanhydrid. Fadenförmige, weiße Nadeln aus Essigsäure, wenig löslich in den gebräuchlichen Solventien. Schmelzp. 270°.

3, 5-3', 5'-Tetramethylpyrocoll.⁵⁾

Mol.-Gewicht: 242,20.

Zusammensetzung: 69,39% C, 5,83% H, 13,21% O, 11,57% N.



Darstellung: Durch Erhitzen des Kupfersalzes des Pyrocolls der 3, 5-Dimethylpyrroldicarbonsäure im Kohlensäurestrom auf über 350°, wobei sich an den kälteren Stellen der Röhre ein Sublimat bildet.

¹⁾ L. Marchlewski u. J. Robel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 260 [1910].

²⁾ O. Piloty u. P. Hirsch, Liebigs Annalen d. Chemie **395**, 66 [1913].

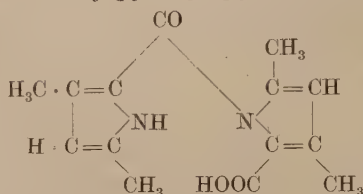
³⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **76**, 482 [1912].

⁴⁾ G. Magnanini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2876 [1888].

⁵⁾ G. Magnanini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2877 [1888]; **22**, 35 [1889].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe Nadeln aus siedender Essigsäure. Unlöslich in Wasser, kaum in Äther oder Petroläther, wenig in kaltem und etwas mehr in siedendem Alkohol, sehr leicht in Chloroform löslich. Schmelzp. 272–272,5°. Wird durch wässriges Kali kaum angegriffen.

3, 5-3', 5'-Tetramethylpyrroyl-pyrrolmonocarbonsäure.¹⁾



Mol.-Gewicht: 260,22.

Zusammensetzung: 64,59% C, 6,20% H, 18,45% O, 10,77% N.



Darstellung: Das 3, 5, 3', 5'-Tetramethylpyrocoll wird mit alkoholischer Kalilauge so lange gekocht, bis sich alles gelöst hat, dann wird der Alkohol abdestilliert und mit Wasser versetzt, wobei sich unverändertes Tetramethylpyrocoll abscheidet. Das Filtrat wird mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Einbasische Säure, deren Salze sich beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung unter Bildung von Tetramethylpyrocoll zersetzen. Verliert bei 145° Kohlensäure. Bariumsalz $(\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2)_2\text{Ba}$, rhombische Tafeln, in Wasser löslich.

Methylester $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$. Mol.-Gewicht 274,24 (bestimmt in Benzollösung). Aus dem Silbersalz mit Jodmethyl bei 100° im Rohr. Monokline, gut ausgebildete Krystalle beim langsamen Eindunsten der Lösung in Essigester. Leicht löslich in Chloroform, weniger in Essigester und Benzol, sehr wenig in Petroläther, unlöslich in Wasser. Schmelzp. 163–163,5°. Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Tetramethylpyrocoll.

3, 5-Dimethylpyrrol-2-carbonsäure.²⁾



Darstellung: Durch so lange fortgesetztes Kochen einer Lösung von 1 Teil Tetramethylpyrroylpyrrolmonocarbonsäure mit 4 Teilen Kaliumhydroxyd in 20 Teilen Wasser, bis sich das Auftreten von 3, 5-Dimethylpyrrol eben bemerkbar macht. Die alkalische Flüssigkeit wird dann mit Essigsäure gefällt, wobei ein fleischfarbener Niederschlag erhalten wird, der durch Lösen in Benzol, Entfärbung dieser Lösung mit Knochenkohle und Fällen der eingegengten Lösung mit Petroläther gereinigt wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: In kaltem Wasser sehr wenig löslich, beim Erwärmen unter Zersetzung, schmilzt unter Zersetzung bei 137°. Geht beim Aufkochen mit Essigsäureanhydrid in das Pyrocoll über, beim längeren Kochen bildet sich 3, 5-Dimethyl-2-acetylpyrrol.

Die neutrale Ammonsalzlösung gibt mit:

Bleizucker: einen weißen, im Überschuß des Fällungsmittels löslichen Niederschlag;

Kupferacetat: eine grüne, krystallinische Fällung;

Eisenchlorid: eine pulverige, dunkelrote Fällung.

3, 5-Dimethyl-2-acetylpyrrol.³⁾



Darstellung: Durch Destillation der 3, 5-Dimethyl-2-acetylpyrrol-4-carbonsäure aus einem Metallbade bei 200°. Die Masse schmilzt unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung

¹⁾ G. Magnanini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 36 [1889].

²⁾ G. Magnanini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 38 [1889].

³⁾ G. Magnanini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2865 [1888].

und es destilliert eine ölige Flüssigkeit, die im Retortenhalse in zentimeterlangen Nadeln erstarrt. Die Reinigung erfolgt durch Aufnahme in siedendem Wasser, das mit wenigen Tropfen Soda alkalisch gemacht worden ist.

Bildung: Beim Erhitzen von 3, 5-Dimethyl-2, 4-pyrroldicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blättchen und kleine Prismen aus siedendem Wasser, verdünntem Weingeist oder siedendem Petroläther. In Äther, Benzol, Chloroform, Alkohol, Essigester und Essigsäure leicht löslich. Ist leicht mit Wasserdämpfen flüchtig, sublimiert schon bei 100° in kleinen Nadelchen und schmilzt bei 122—123°. Die Dämpfe besitzen einen angenehmen Geruch. Wird nicht durch Kalilauge, wohl aber durch Salzsäure zersetzt, die Silberverbindung schwärzt sich leicht. Gibt mit Phenylhydrazin ein Hydrazon.

3, 5-Dimethyl-2-acetylpyrrol-4-carbonsäure.



Darstellung: Durch Einwirkung von Zinkstaub auf ein äquimolekulares Gemenge von Isonitrosoacetylaceton und Acetessigester in Lösung von Eisessig wird der Äthylester erhalten, welcher durch Kochen mit wässrigem Kali verseift wird²⁾. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 200° spaltet die 3, 5-Dimethyl-4-carbäthoxypyrrol-2-carbonsäure Kohlensäure ab, während Acetyl dafür eintritt³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, glänzende Nadeln aus der kalt gesättigten, essigsauren Lösung beim langsamen Eindunsten. In Wasser auch in der Siedehitze fast unlöslich, in siedendem Alkohol löslich, daraus beim Erkalten in Würzchen krystallisierend. In Äther, Chloroform, Petroläther, Benzol, Essigester und Aceton wenig, in Essigsäure in der Wärme leicht löslich. Verflüssigt sich bei 252—254° (Zanetti) unter Kohlendioxydabgabe. Verändert sich durch längere Berührung mit Mineralsäuren. Gibt mit Isolin und konz. Schwefelsäure in der Wärme eine grüne Färbung. Sublimiert im Vakuum größtenteils unverändert.

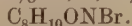
Äthylester $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$. Farblose Nadeln aus siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Essigsäure, Essigester, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Petroläther löslich. Schmelzp. 142—143°.

Das Blei- und das Kupfersalz sind im Überschuß der Metallacetatlösung löslich.

3, 5-Dimethyl-2-acetyl-4-brompyrrol.⁴⁾

Mol.-Gewicht: 216,05.

Zusammensetzung: 44,45% C, 4,67% H, 7,41% O, 6,48% N, 36,99% Br.



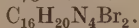
Darstellung: 3,5 g 3, 5-Dimethyl-2-acetylpyrrol werden in 40 ccm Eisessig gelöst und 4 g Brom in 30 ccm Eisessig zugegeben. Unter Erwärmung bildet sich Bromwasserstoff und bald beginnt die Krystallisation des Brompyrrols. Nach einer Stunde wird abgesaugt und mit wenig Eisessig nachgewaschen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: In Alkohol, Äther, Chloroform leicht, in Wasser und Petroläther schwer löslich, kann aus Essigsäure umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt 149—151°. Das Brom ist sehr fest gebunden und kann selbst durch Einwirkung von Natrium auf die siedende alkoholische Lösung des Pyrrols nicht entfernt werden. Durch Hydrazinhydrat in Pyridinlösung entsteht das Ketazin.

Ketazin des 3, 5-Dimethyl-2-acetyl-4-brompyrrols.⁴⁾

Mol.-Gewicht: 424,04.

Zusammensetzung: 44,86% C, 4,71% H, 13,09% N, 37,34% Br.



Darstellung: 1,1 g des Pyrrols werden in 5 ccm Pyridin gelöst, 0,25 g Hydrazinhydrat zugegeben und 2 Stunden im siedenden Wasserbad gelassen. Durch Zusatz von Essigsäure und Wasser wird ein gelbes Öl erhalten, das beim Reiben krystallisiert.

¹⁾ G. Magnanini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2876 [1888].

²⁾ C. U. Zanetti u. E. Levi, Gazz. chim. **24**, 1, 546; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, IV, 586 [1894].

³⁾ G. Magnanini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2865 [1888].

⁴⁾ H. Fischer, Sitzungsbericht d. Bayr. Akad. d. Wiss., Math.-physik. Klasse **1915**, 406.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Weingeist umkrystallisiert schmilzt das bromierte Pyrrol bei 204—205° unter Zersetzung.

3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol.^{1) 2)}

Mol.-Gewicht: 137,14.

Zusammensetzung: 70,03% C, 8,09% H, 11,67% O, 10,21% N.



Darstellung: Durch Erhitzen der 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol-2-carbonsäure auf 210° im Stickstoff- oder Wasserstoffstrom, wobei Abspaltung von Kohlendioxyd erfolgt³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende Nadeln aus einem kochenden Gemisch von Essigester und Petroläther. Schmelzp. 139—140°. Gibt in Alkohol gelöst intensive Aldehydreaktion, spektroskopisch 2 Streifen (I. $\lambda = 580\text{--}535\text{ }\mu\mu$; II. unscharf, im Blaugrün bis $c \cdot \lambda = 520\text{ }\mu\mu$ verfolgbar).

Physiologisches Verhalten: Nach Verabreichung an ein Kaninchen per os oder subcutan erscheint ein Pyrrolderivat im Harn⁴⁾.

Hydrazon des 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrols.³⁾

Mol.-Gewicht: 151,17.

Zusammensetzung: 63,53% C, 8,67% H, 27,80% N.



Darstellung: 13,7 g 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol werden mit 5 g Hydrazinhydrat acht Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmasse wird mit Äther aufgenommen. Aus dem Rückstand der ätherischen Lösung krystallisiert das Hydrazon.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe, rhombische Krystalle, aus Alkohol umkrystallisiert bei 178—179° schmelzend. Dient zur Darstellung des Kryptopyrrols³⁾.

Ketazin des 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrols.⁵⁾

Mol.-Gewicht: 270,3.

Zusammensetzung: 71,05% C, 8,21% H, 20,74% N.



Darstellung: 2 g 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol werden mit 0,8 g Hydrazinhydrat und 1 cem absolutem Alkohol 5 Stunden lang unter Rückfluß im siedenden Wasserbade erhitzt. Dann verdünnt man mit dem gleichen Volumen heißen Alkohols und filtriert. Zum Filtrat setzt man Essigsäure bis zur eben noch alkalischen Reaktion auf Lackmuspapier und gibt dann unter gelindem Erwärmen Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu. Beim längeren Stehen scheidet sich das Ketazin ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadelförmige Prismen, schmilzt bei 179 bis 180°. Der Schmelzpunkt der aus 50 proz. Alkohol mehrmals umkrystallisierten Substanz schwankt zwischen 195 und 215°; 222°⁶⁾. Ist in Äther und Ligroin schwer, etwas leichter in Benzol, leicht in Alkohol und Chloroform, sehr leicht in Eisessig mit gelber Farbe löslich, verdünnte Schwefelsäure löst ebenfalls mit gelber Farbe. Verbindet sich mit p-Dimethylaminobenzaldehyd. Dient zur Darstellung des Kryptopyrrols⁵⁾.

Pikrat. Scheidet sich aus der alkoholischen Lösung des Ketazins auf Zusatz einer ätherischen Pikrinsäurelösung ab. Rötlichgelb, schmilzt bei 208—210°.

¹⁾ Zanetti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft, Ref. **26**, 598 [1893]; **27**, 585 [1894].

²⁾ L. Knorr u. Lange, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3002 [1902].

³⁾ L. Knorr u. K. Hess, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 2764—2765 [1911].

⁴⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 238 [1911].

⁵⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 3315 [1911].

⁶⁾ R. Willstätter u. Y. Asahina, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 3709 [1911].

⁵⁾ H. Fischer, Sitzungsbericht d. Bayr. Akad. d. Wiss. (Math.-physik. Klasse) **1915**, 407.

Darstellung: Das bromwasserstoffsäure Salz entsteht bei der Einwirkung eines Überschusses von Brom (5—9 Mol.) auf in Eisessig gelöstes 3, 5-Dimethyl-4-Acetylpyrrol, wobei sich Bromwasserstoff entwickelt und die Lösung dunkelrot wird. Bei Anwendung von 2,8 g des Pyrrols in 50 ccm Eisessig und 10 g Brom in 15 ccm Eisessig beginnt nach $\frac{1}{2}$ Stunde die Krystallisation, nach mehreren Stunden ist sie beendet. Der abgesaugte Farbstoff wird mit Eisessig, Alkohol und Äther vollständig ausgewaschen. Ausbeute: 2 g. Der freie Farbstoff wird durch Einwirkung von Natronlauge auf die Lösung des Salzes in Chloroform gewonnen. Das Salz bildet sich auch bei der Einwirkung von Brom auf 3, 5-Dimethyl-4-Acetylpyrrol-5-carbonsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbrote, derbe Prismen aus Aceton, in Chloroform löslich. Sintert bei 185° stark, schmilzt jedoch bis 300° nicht. Absorbiert in Chloroform gelöst intensiv im Blauviolett. Durch Reduktion mittels Eisessig-Jodwasserstoff bildet sich 3, 5-Dimethylpyrrol.

Das bromwasserstoffsäure Salz $C_{15}H_{16}N_2Br_4 \cdot HBr$ krystallisiert in feinen, hellroten, verfilzten Nadeln.

3, 5-Dimethyl-4-acetyl-Pyrrylphthalid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 267,19.

Zusammensetzung: 71,88% C, 4,90% H, 17,97% O, 5,25% N.

$(C_{16}H_{13}O_3N)$.

Darstellung: 5,1 g 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol, 5,5 g Phtalsäureanhydrid und 8,2 ccm Eisessig werden 5 Stunden auf 180 — 190° im Rohr erhitzt. Die nach dem Erkalten im Röhreninhalt befindlichen Krystalle lassen sich von den in kaltem Alkohol löslichen Schmierern leicht trennen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwach gelb gefärbte Nadeln aus viel heißem Alkohol, sehr schwer löslich in Äther, leichter in Eisessig, schmilzt bei 183° . Die alkoholische Lösung reagiert neutral, die Reaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd tritt erst nach dem Kochen mit Natronlauge auf, wobei Aufspaltung zum 3, 5-Dimethyl-4-acetyl-(phenyl-o-carbonsäure-)keton $C_{16}H_{15}O_4N$ erfolgt. Feine, farblose Nadelchen aus Alkohol und viel Wasser, schmilzt bei 176 — 178° .

3, 5-Dimethylpyrrol-2, 4-dicarbonsäureester.²⁾

Mol.-Gewicht: 251,22.

Zusammensetzung: 62,13% C, 6,82% H, 25,48% O, 5,58% N, 23,09% C_2H_5 .

$C_{12}H_{17}O_4N$.

Darstellung: 16 g Isonitrosoacetessigester und 13 g Acetessigester werden in 150 ccm Alkohol gelöst und der Lösung 500 g fein zerstoßenes 2,5proz. Natriumamalgam in kleinen Portionen unter Turbinieren und Einleiten von Kohlensäure bei 60° innerhalb einer Stunde zugefügt. Dann werden die ausgeschiedenen Natriumsalze und das Quecksilber abgetrennt, die Lösung im Vakuum bei 40° bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und 250 ccm Wasser zugefügt, worauf Abscheidung des Esters in dicken Flocken stattfindet. Ausbeute 70% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der aus verdünntem Alkohol oder starker Essigsäure umkrystallisierbare Ester ist in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich, leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, Eisessig, schwer in Äther und Ligroin löslich. Schmelzpunkt 134 — 135° . In konz. Schwefelsäure löst er sich bei Zimmertemperatur unverändert auf und kann aus dieser Lösung durch Wasser wieder abgeschieden werden. Beim Erwärmen tritt Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxyd ein und es bildet sich ziemlich glatt 3, 5-Dimethylpyrrol.

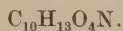
¹⁾ H. Fischer u. Fr. Krollpfeiffer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 268 [1912].

²⁾ L. Knorr, Liebigs Annalen d. Chemie **236**, 318 [1886]; L. Marchlewski, Extrait du Bull. de l'Acad. des sciences de Cracovie A, 1910, 2. L. Marchlewski u. J. Robel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 261 [1910], L. Knorr u. K. Hess, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45** 2629 [1912].

3, 5-Dimethyl-4-carbäthoxypyrrol-2-carbonsäure.¹⁾

Mol.-Gewicht: 211,16.

Zusammensetzung: 56,85% C, 6,20% H, 30,31% O, 6,63% N, 13,73% C₂H₅.



Darstellung: 5 g 3, 5-Dimethylpyrrol-2, 4-dicarbonsäureester werden mit 1,7 g Kaliumhydroxyd in 50 g 96proz. Alkohol 7—8 Stunden im kochenden Wasserbade verseift. Beim Erkalten tritt ein geringer Niederschlag auf, der aus dem isomeren Kaliumsalz besteht. Das Filtrat wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und mit verdünnter Essigsäure angesäuert, wobei die Estersäure als weißer Niederschlag ausfällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol umkrystallisiert farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 202°. Wird durch wässrige Lauge verseift. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Pyrocoll.

3, 5-Dimethylpyrrol-2, 4-dicarbonsäure.¹⁾

Mol.-Gewicht: 183,12.

Zusammensetzung: 52,45% C, 4,95% H, 34,95% O, 7,65% N.



Darstellung: 3, 5-Dimethylpyrrol-2, 4-dicarbonsäureester wird durch längeres Kochen mit wässriger Lauge verseift. Die Säure fällt aus der alkalischen Lösung auf Zusatz verdünnter Mineralsäure in krystallinen Flocken aus, die sich bei Gegenwart von Säuren rasch rot färben. Es wird daher rasch filtriert, ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: In Wasser sehr schwer lösliche, zweibasische Säure, die zwei Reihen von Salzen gibt. Die Silbersalze scheiden beim Kochen ihrer ammoniakalischen Lösung metallisches Silber ab. Beim Kochen mit Mineralsäuren sowie beim Erhitzen auf 260° tritt ohne Schmelzen Zerfall in Kohlendioxyd und 3, 5-Dimethylpyrrol auf.

3, 5-Dimethylpyrrol-4-carbonsäure.²⁾

Mol.-Gewicht: 139,12.

Zusammensetzung: 60,41% C, 6,52% H, 23,00% O, 10,07% N.



Darstellung: Der Ester der Säure entsteht beim Erhitzen der 3, 5-Dimethyl-4-carbäthoxypyrrol-2-carbonsäure über den Schmelzpunkt neben 3, 5-Dimethylpyrrol, von dem durch Destillation mit Wasserdampf befreit werden kann. Durch Verseifung mit Hilfe von wässrigem Alkali entsteht die Säure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallinische Flocken aus der alkalischen Lösung nach Zusatz einer Mineralsäure. In Wasser unlöslich. Schmelzp. 183° unter Zersetzung. Gibt in Alkohol gelöst starke Rotfärbung nach Zusatz von Ehrlichs Reagens und spektroskopisch zwei Streifen im Bereich von: I $\lambda = 565\text{—}538\ \mu\mu$, II 510—465 $\mu\mu$.

Die Einwirkung von Brom führt zu einem hochmolekularen Stoff³⁾.

Physiologisches Verhalten:⁴⁾ Geht nach Verabreichung an ein Kaninchen per os in Olivenöl gelöst in den Harn über.

3, 5-Dimethylpyrrol-4-carbonsäureäthylester.

Mol.-Gewicht: 167,155.

Zusammensetzung: 64,64% C, 7,84% H, 19,14% O, 8,38% N, 17,34% C₂H₅.



Darstellung: a) 3, 5-Dimethyl-4-carboxyäthylpyrrol-2-carbonsäure wird in einem Fraktionskolben über freier Flamme bis zum Schmelzpunkt (202°) erhitzt, wobei sich Kohlendioxyd abspaltet. Die brennrote Schmelze erstarrt beim Erkalten krystallinisch, worauf aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle auskrystallisiert wird²⁾. b) Bei der Kondensation von

¹⁾ L. Knorr, Liebigs Annalen d. Chemie **236**, 322 [1886].

²⁾ L. Knorr, Liebigs Annalen d. Chemie **236**, 325 [1886].

³⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 237 [1911].

⁴⁾ H. Fischer, Sitzungsbericht d. Bayr. Akad. d. Wiss. (Math.-physik. Klasse) **1915**, 416.

Isonitrosoaceton und Acetessigester unter der Einwirkung von Zinkstaub in essigsaurer Lösung¹⁾ oder durch Kondensation von Aminoacetonchlorhydrat und Acetessigester durch 20proz. Natronlauge. Hier bildet sich auch das Natriumsalz der Säure²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle aus Petroläther, leicht in Alkohol und Äther löslich, etwas in heißem Wasser, mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Schmelzpunkt 75—76°. Siedep. 291° (korr.). Siedep. _{35 mm} 181—182°³⁾. Kondensiert sich leicht mit Aldehyden zu Dipyrrylmethanderivaten³⁾. Gibt mit Diazobenzolsulfonsäure einen α -Azofarbstoff⁴⁾. Bei der Einwirkung von Brom in eisessigsaurer Lösung entsteht ein Farbstoff⁵⁾.

Physiologisches Verhalten: Nach Verabreichung an ein Kaninchen erscheint ein Pyrrol-derivat im Harn⁶⁾.

3, 5-3', 5'-Tetramethyl-4, 4'-dicarbäthoxypyrocoll.⁴⁾

Mol.-Gewicht: 386,30.

Zusammensetzung: 62,15% C, 5,74% H, 24,85% O, 7,25% N, 15,01% C₂H₅.



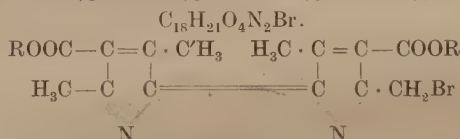
Darstellung: 6 g 3, 5-Dimethyl-4-carbäthoxypyrryl-2-carbonsäure werden mit 60 ccm Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, wobei Gelbfärbung eintritt. Ohne Rücksicht auf das beim Erkalten Ausfallende wird das Essigsäureanhydrid im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus siedendem Eisessig unkrystallisiert. Ausbeute 3,4 g.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmelzp. 257—258°, unlöslich in kaltem und heißem Wasser, Alkohol, Äther und kaltem Eisessig.

Farbstoff aus 3, 5-Dimethylpyrrol-4-carbonsäureäthylester.⁵⁾

Mol.-Gewicht: 409,11 (bestimmt nach der Siedepunkterhöhungsmethode in Chloroform).

Zusammensetzung: 52,82% C, 5,17% H, 15,62% O, 6,85% N, 19,54% Br.



Darstellung: Das bromwasserstoffsäure Salz entsteht bei der Einwirkung von Brom (3,2 g) in Eisessig gelöst auf eine Lösung von 3, 5-Dimethyl-4-Carboxyäthylpyrrol (1,68 g) in Eisessig (30 ccm) unter tiefroter Färbung und Bromwasserstoffentwicklung. Die ausfallenden Krystalle werden abgesaugt und mit Eisessig, Alkohol und Äther gewaschen. Das Salz wird, in Chloroform gelöst, durch Natronlauge in den freien Farbstoff übergeführt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Büschelförmig vereinigte Nadeln aus Acetonwasser, in Chloroform löslich. Schmelzp. 154°. Bei der Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff entsteht 2, 4-Dimethylpyrrol.

Bromwasserstoffsäures Salz C₁₈H₂₁O₄N₂Br · HBr. Derbe, tiefrote Prismen aus Chloroform-Petroläther.

3, 5-Dimethyl-2-äthylpyrrol.



Darstellung: a) 2,7 g 3, 5-Dimethylpyrrol werden mit einer Lösung von 1,4 g Natrium in 20 ccm abs. Alkohols ca. 8 Stunden lang auf 210—220° erhitzt. Dann wird mit Kohlen-säure gesättigt und mit Wasserdampf abgetrieben. Zur Entfernung von unverändertem Dimethylpyrrol wird der ätherische Extrakt des Destillats mit wässriger Diazobenzolsulfon-säure durchgeschüttelt, auf Zusatz von Salzsäure krystallisiert dann 3, 5-Dimethyl-2-äthyl-

¹⁾ L. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3007 [1902].

²⁾ O. Piloty u. P. Hirsch, Liebigs Annalen d. Chemie **395**, 70 [1913].

³⁾ Fr. Feist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1652 [1902].

⁴⁾ W. Weber, Dissertation, Tübingen 1921.

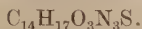
⁵⁾ H. Fischer, Sitzungsbericht d. Bayr. Akad. d. Wiss. (Math.-physik. Klasse) **1915**, 410.

⁶⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 237 (1911).

pyrrolazobenzolsulfonsäure aus. Im Äther bleibt 3, 5-Dimethyl-2, 4-diäthylpyrrol¹⁾. b) Das Ketazin des 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrols wird mit Natriumäthylat 7 Stunden auf 200–220° erhitzt, wobei unter Abspaltung des Acetyls Äthylierung in Stellung 2 erfolgt²⁾. c) Durch Abspaltung des Carboxyäthylrestes aus dem 3, 5-Dimethyl-2-äthyl-4-carbonsäureester mittels konz. Schwefelsäure oder durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Säure³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus sodaalkalischer Lösung mit Wasserdampf flüchtiges, in Äther lösliches Öl, gibt kein krystallisierendes Pikrat. Ist weniger empfindlich gegen den Luftsauerstoff wie Hämopyrrol und besitzt einen an Chloroform erinnernden Geruch, gibt mit Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag. Wird durch Natriummethylat bei 220° in Tetramethylpyrrol überführt⁴⁾. Siedep. $21\text{ mm} = 93\text{--}94^\circ$. Siedep. $759\text{ mm} = 187$ bis 188° .

3, 5-Dimethyl-2-äthylpyrrolazobenzolsulfonsäure.



Darstellung: Die ätherische Lösung des Pyrrols wird mit einer 1proz. Lösung der Diazobenzolsulfonsäure unter Zusatz von Normalsalzsäure gekuppelt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Konzentrisch vereinigte Nadeln von rotbrauner Farbe aus der gelben Lösung in $1/10$ n-Natronlauge auf Zusatz von Salzsäure¹⁾.

3, 5-Dimethyl-2-äthylpyrrol-4-carbonsäure.⁵⁾

Mol.-Gewicht: 167,155.

Zusammensetzung: 64,67% C, 7,78% H, 19,15% O, 8,38% N, .



Darstellung: Der Ester der Säure bildet sich bei der Reduktion von Isonitrosopropylmethylketon in Gegenwart der äquivalenten Menge von Acetessigester durch Zinkstaub in Eisessiglösung. Die Säure wird durch Verseifung des Esters mit der 6fachen Menge 10proz. wässrig alkoholischer Natronlauge, Abdampfen des Alkohols und Fällung mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Fein krystalliner Stoff, in Wasser schwer löslich. Zersetzungspunkt ca. 200° .

Äthylester $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Krystallinische Nadelchen aus Methylalkohol, in Eisessig löslich, durch Wasser fällbar. Schmelzp. $106\text{--}107^\circ$.

3, 5-Dimethyl-2-propylpyrrol.⁶⁾



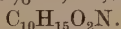
Darstellung: Durch Destillation der scharf getrockneten 3, 5-Dimethyl-2-propylpyrrol-4-carbonsäure, nachdem ein Fraktionierkolben unter Durchleiten von Wasserstoff bei aufgerichtetem Ansatzrohr solange unter Rückfluß erhitzt worden war, bis die Kohlensäureentwicklung beendet war.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses Öl, empfindlich gegen den Luftsauerstoff. Siedep. $760\text{ mm} = 206\text{--}207^\circ$. Erinnert im Geruch an 3, 5-Dimethylpyrrol. Gibt die Fichtenspanreaktion und mit Sublimat einen weißen Niederschlag.

3, 5-Dimethyl-2-propylpyrrol-4-carbonsäure.⁷⁾

Mol.-Gewicht: 181,18.

Zusammensetzung: 66,30% C, 8,29% H, 17,66% O, 7,74% N.



Darstellung: Der Ester der Säure wird durch Kondensation von Isonitrosobutylmethylketon mit Acetessigester mit Hilfe von Zinkstaub in Eisessiglösung erhalten, wobei andauernd

¹⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **77**, 192–194 [1912].

²⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 3316 [1911].

³⁾ L. Knorr u. K. Hess, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 2763 [1911].

⁴⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **80**, 13–14 (1912).

⁵⁾ L. Knorr u. K. Hess, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 2763 (1911).

⁶⁾ L. Knorr u. K. Hess, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 2764 [1911].

⁷⁾ L. Knorr u. K. Hess, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 2761–2764 [1911].

Stickstoff oder Wasserstoff durch die Reaktionsmasse geleitet wird. Die Verseifung des Esters erfolgt durch Erhitzen mit der 6fachen Menge 10proz. wässrig alkoholischer Ätznatronlösung, sie nimmt bei 5 g Ester etwa 6 Stunden in Anspruch. Nach Verjagen des Alkohols wird die Säure durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, sorgfältig ausgewaschen und auf porösem Ton getrocknet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Fein krystallinisch, in Wasser sehr schwer löslich, schmilzt unter Zersetzung bei ca. 210°.

Äthylester $C_{12}H_{19}O_2N$. Prismatische Krystalle aus Methylalkohol; Schmelzp. 110°.

3, 5-Dimethyl-4-carbäthoxypyrrol-2-essigsäure.¹⁾

Mol.-Gewicht: 225,13.

Zusammensetzung: 58,63% C, 6,72% H, 28,43% O, 6,22% N.



Darstellung: In eine Lösung von 1 g β -Isonitrosolävulinsäure und 0,9 g Acetessigester in 13,8 ccm Eisessig trägt man unter Eiskühlung 3,4 g Zinkstaub ein. Hiernach erhitzt man noch ca. $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbade und saugt heiß ab. Das Filtrat wird ausgeäthert und die ätherische Lösung im Vakuum zur Trockne verdampft, wobei zum Schluß das Bad auf ca. 50. erhitzt wird, um die Essigsäure zu entfernen. Der Rückstand wird nach dem Benetzen mit Alkohol in Soda gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mehrmals ausgeäthert, wird dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so krystallisiert die Estersäure aus. Ausbeute an Rohprodukt 39% der theoretisch möglichen Menge.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine Nadelchen aus der Lösung in Alkohol, Aceton oder Eisessig auf Zusatz von Wasser. Prismen aus der Lösung in Chloroform auf Zusatz von Ligroin. In Äther schwer löslich. Schmilzt bei 152—153°. Mit Dimethylaminobenzaldehyd tritt beim Erhitzen Kondensation ein, das Spektrum dieser Lösung zeigt einen Streifen im Grün. Erhitzt man die Estersäure mit mäßig konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so wird die Carbäthoxygruppe abgespalten, während das Carboxyl der Seitenkette fast nicht angegriffen wird. Erhält man aber die Estersäure einige Zeit im Schmelzen, so geht sie glatt in 2, 3, 5-Trimethylpyrrol-4-carbonsäureester über.

3, 5-Dimethylpyrrol-2-essigsäure.¹⁾

Mol.-Gewicht: 153,14.

Zusammensetzung: 62,71% C, 7,24% H, 20,89% O, 9,15% N.



Darstellung: 5 g 3, 5-Dimethyl-4-carbäthoxypyrrol-2-essigsäure werden mit 5 ccm Schwefelsäure (1 : 3) und 10 ccm konz. Schwefelsäure ca. $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Kohlendioxydentwicklung aufgehört hat. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Wasser, macht mit Soda alkalisch und entfernt die nichtsauren Stoffe durch 5 malige Extraktion mit Äther, worauf schwach kongosaure Reaktion hergestellt und erneut erschöpfend mit Äther ausgezogen wird. Der ätherische Auszug wird sofort im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit abs. Äther behandelt und filtriert. Das Filtrat wird alsdann nach Zusatz des 3—4fachen Volumens Petroläther gut durchgeschüttelt, abermals filtriert und die so erhaltene Lösung sofort im Vakuum bei Zimmertemperatur eingedampft.

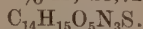
Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwach gelb gefärbter Krystallkuchen, der an der Luft schnell verharzt. Kondensiert sich mit p-Dimethylaminobenzaldehyd bereits bei Zimmertemperatur.

Pikrat. Rote Nadelchen.

3, 5-Dimethylpyrrol-2-essigsäure-azobenzolsulfonsäure.

Mol.-Gewicht: 337,22.

Zusammensetzung: 49,82% C, 4,48% H, 23,72% O, 12,46% N, 9,51% S.



Darstellung: Die Lösung von 1 g der Pyrrolsäure in wenig Alkohol wird zu einem Gemisch von 1 g Diazobenzolsulfonsäure, 100 ccm Wasser und 6 ccm Normalsalzsäure unter Kühlung gegeben, beim Schütteln erfolgt die Abscheidung des Azofarbstoffs bald.

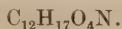
¹⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 1924 [1912].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wetzsteinförmige, braune Krystalle, z. T. büschelförmig angeordnet aus der Lösung in Normalnatronlauge auf Zusatz eines geringen Überschusses an Normalsalzsäure.

3, 5-Dimethyl-4-carbäthoxypyrrol-2-propionsäure.¹⁾

Mol.-Gewicht: 239,21.

Zusammensetzung: 60,21% C, 7,17% H, 26,76% O, 5,86% N.



Darstellung: Durch Kondensation von 1 g Isonitroso- γ -acetylbuttersäure und 0,8 ccm Acetessigester in 12,5 ccm Eisessig durch 3,1 g Zinkstaub. Ausbeute 48%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Nadelchen aus verdünntem Methylalkohol, kommt beim Ansäuern der sodaalkalischen Lösung zuerst als Öl heraus, das bald krystallisiert. Schmelzp. 119—120° unter Zersetzung. In organischen Solventien etwas leichter löslich als die 3, 5-Dimethyl-4-carbäthoxy-2-essigsäure. Die Reaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd ist erst in der Hitze positiv; das Spektrum zeigt einen breiten Streifen im Grün. Beim Erhitzen mit mäßig konz. Schwefelsäure wird die Carbäthoxygruppe abgespalten.

3, 5-Dimethylpyrrol-2-propionsäure.¹⁾

Mol.-Gewicht: 167,155.

Zusammensetzung: 64,63% C, 7,84% H, 19,14% O, 8,39% N.



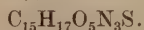
Darstellung: Durch Abspaltung der Carbäthoxygruppe aus der 3, 5-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol-2-propionsäure wie bei der entsprechenden Essigsäure beschrieben.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wurde bisher nicht im krystallisierten Zustande erhalten. Gibt kein Pikrat.

3, 5-Dimethylpyrrol-2-propionsäure-azobenzolsulfonsäure.¹⁾

Mol.-Gewicht: 351,31.

Zusammensetzung: 51,25% C, 4,88% H, 22,77% O, 11,97% N, 9,13% S.



Die **Darstellung und die Eigenschaften** gleichen denen des Azofarbstoffs aus der 3, 5-Dimethylpyrrol-2-essigsäure.

3, 5-Dimethyl-4-äthylpyrrol (Bd. IX, S. 372, 405).

Kryptopyrrol, Hämapyrrol c.



Darstellung: Durch Reduktion des Hämins mittels Jodwasserstoff-Eisessig neben Phyllo- und Hämapyrrol (vgl. bei letzterem). Die Trennung erfolgt mit Hilfe der Pikrate. Aus der Mutterlauge des Hämapyrrolpikrats scheidet sich beim Auswaschen des letzteren mit der 7½fachen Menge 10proz. ätherischer Pikrinsäurelösung nach halbstündigem Stehen im Eis eine zweite Fraktion eines Pikrats ab, die beim Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol im Verhältnis 1 : 46 oder aus 40 Teilen Benzol fast reines Kryptopyrrolpikrat liefert²⁾. Entsteht auch bei der Reduktion des Bilirubins³⁾ und der Bilirubinsäure⁴⁾ mit Eisessig-Jodwasserstoff, sowie aus Chlorophyllderivaten⁵⁾.

¹⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 1925 [1921].

²⁾ H. Fischer u. K. Eismayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1821 [1919].

³⁾ H. Fischer u. H. Röse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3274 [1912].

⁴⁾ H. Fischer u. H. Röse, Zeitschr. f. physiol. Chemie **89**, 267 [1914].

⁵⁾ R. Willstätter u. Y. Asahina, Liebigs Annalen d. Chemie **385**, 211 [1911]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 3710 [1911].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. $_{12\text{ mm}} = 86,4^\circ$; Siedep. $_{725\text{ mm}} = 198^\circ$ $d_4^{20} = 0,930$; $d_4^{20} = 0,918$. Gibt intensive Fichtenspanreaktion und mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Salzsäure eine kirschsaftrote Lösung, die ein starkes Band im Grün bei $\lambda = 0,52\text{--}0,56\mu$ aufweist. Kryptopyrrol läßt sich hydrieren, wobei über ein Kryptopyrrolin ein Kryptopyrrolidin entsteht. Bei der Oxydation bildet sich Methyläthylmaleinimid¹⁾ ²⁾, bei der Einwirkung von Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung ein Oxim des letzteren¹⁾ ³⁾, das dem aus Hämopyrrol erhältlichen isomer ist und bei 201° (215°)⁴⁾ schmilzt. Durch Natriummethylat bei höherer Temperatur wird Phyllopyrrol erzeugt⁴⁾. Mit Phthalsäureanhydrid und Eisessig bei $180\text{--}190^\circ$ bildet sich ein Kondensationsprodukt $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}^5$.

Chlorpikrat.

Mol.-Gewicht: 386,6.

Zusammensetzung: 43,45% C, 3,91% H, 14,5% N, 9,17% Cl, 28,97% O.



Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbliche, derbe Prismen aus heißem Alkohol, die bei 118° sintern und bei 123° (140°)⁷⁾ unter Zersetzung schmelzen. Schwerer löslich als das Pikrat.

Styphnat.

Mol.-Gewicht: 368,2.

Zusammensetzung: 45,63% C, 4,38% H, 15,22% N, 34,77% O.



Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, gelbe, vierseitige Prismen aus heißem Alkohol, die bei 136° ($120\text{--}121^\circ$)⁸⁾ unter Zersetzung schmelzen. Schwerer löslich als das Pikrat.

Kryptopyrrolazobenzol-chlorhydrat.⁸⁾

Mol.-Gewicht: 263,7.

Zusammensetzung: 63,74% C, 6,88% H, 15,94% N, 13,45% Cl.



Darstellung: Beim Durchschütteln der ätherischen Lösung des Pyrrols mit der wässrigen Benzoldiazoniumlösung als dicke, orangegefärbte Abscheidung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, seideglänzende Nadelchen. Sie setzen sich von 120° ab und bei 155° findet Aufschäumen statt.

Kryptopyrrolazobenzolsulfonsäure.⁹⁾

Mol.-Gewicht: 307,3.

Zusammensetzung: 54,68% C, 5,58% H, 15,62% O, 13,68% N, 10,43% S.



Darstellung: Analog dem Kryptopyrrolazobenzol unter Verwendung von Diazobenzolsulfonsäure und Normalsalzsäure.

¹⁾ R. Willstätter u. Y. Asahina, Liebigs Annalen d. Chemie **385**, 211 [1911].; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 3710 [1911].

²⁾ O. Piloty u. J. Stock, Liebigs Annalen d. Chemie **392**, 238 [1921].

³⁾ L. Knorr u. K. Hess, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 2764 [1911].

⁴⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 469, 1982 [1912].

⁵⁾ H. Fischer u. Fr. Krollpfeiffer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 269 [1912].

⁶⁾ R. Willstätter u. Y. Asahina, Liebigs Annalen d. Chemie **385**, 211 [1911].

⁷⁾ R. Willstätter u. Y. Asahina, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 3709 [1911].

⁸⁾ J. Grabowski u. L. Marchlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 453 [1912].

⁹⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 1982; Zeitschr. f. physiol. Chemie **77**, 200 [1912].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert in feinen Nadeln, zeigt die Reaktionen der α -Azofarbstoffe.

Kryptopyrrolidin (Bd. IX, S. 373).¹⁾



Physikalische und chemische Eigenschaften: Das platinchlorwasserstoffsäure Salz schmilzt bei 220°.

3, 5-Dimethylpyrrol-4-propionsäure (Bd. IX, S. 383, 406).

Isophonopyrrolcarbonsäure. Kryptopyrrolcarbonsäure.



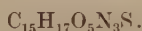
Darstellung: Durch Reduktion von Hämin mittels Eisessig-Jodwasserstoff (vgl. bei Hämopyrrol und Phonopyrrolcarbonsäure²⁾) oder durch Reduktion von Bilirubin neben Bilirubinsäure³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmilzt, aus Wasser umkrystallisiert, bei 140°. Durch Oxydation entsteht Hämatinsäure⁴⁾.

Das **Pikrat des Methylesters** der Isophonopyrrolcarbonsäure ist gelb gefärbt (das des Phonopyrrolcarbonsäuremethylesters braun) und in Essigester leicht löslich (Trennung vom Ester der Phonopyrrolcarbonsäure³⁾).

Das **Oxim der Isophonopyrrolcarbonsäure** $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ schmilzt bei 219° nach Umkrystallisation aus siedendem Wasser, ist mit dem Oxim aus Phonopyrrolcarbonsäure nicht identisch³⁾ ⁴⁾.

Isophonopyrrolcarbonsäure-azobenzolsulfonsäure.⁴⁾



Prächtig krystallisierender α -Azofarbstoff, verschieden von dem der Phonopyrrolcarbonsäure.

2, 5-Dimethylpyrrol.

Mol.-Gewicht: 95,08.

Zusammensetzung: 75,73% C, 9,54% H, 14,73% N.



Vorkommen: Im Tieröl⁵⁾.

Darstellung: Durch Erhitzen der 2, 5-Dimethylpyrrol-3, 4-dicarbonsäure im Metallbad⁶⁾ oder durch Verseifung des Esters dieser Säure mit alkoholischem Kali im Rohr bei 150 bis 160°⁷⁾. Durch Destillation des Kalksalzes der 2, 5-Dimethylpyrrol-4-carbonsäure⁸⁾. Aus Acetonylaceton mit alkoholischem Ammoniak im Rohr bei 150°⁹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses, aber stark licht- und luftempfindliches Öl, das mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und beißenden Geruch besitzt. Siedepunkt $743 \text{ min} = 165^\circ$. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich. Wird durch Säuren verharzt. Mit Sublimat entsteht ein weißer, käsiger Niederschlag, durch Kalium in ätherischer Lösung eine durch Wasser wieder zerlegbare Kaliumverbindung. Mit Isatin, Phenanthrenchinon und Benzoylameisensäure erhält man rote bis rotbraune Farbreaktionen.

¹⁾ R. Willstetter u. Y. Asahina, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 3710 [1911].

²⁾ H. Fischer u. H. Röse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 3274 [1912]; **47**, 792 [1914].

³⁾ H. Fischer u. H. Röse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 794 [1914].

⁴⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 1985 [1912].

⁵⁾ H. Weidel u. G. Ciamician, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 78 [1880].

⁶⁾ L. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1565 [1885].

⁷⁾ L. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1639 [1884].

⁸⁾ A. Hantzsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1475 [1890].

⁹⁾ C. Paal, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2254 [1885].

2, 5-Dimethylpyrrol-4-aldehyd.¹⁾

Mol.-Gewicht: 123,12.

Zusammensetzung: 68,26% C, 7,37% H, 12,99% O, 11,38% N.



Darstellung: 35 g 2, 5-Dimethylpyrrol werden in 150 g Chloroform und 250 cem Alkohol gelöst und die Lösung mit 65 cem 50proz. Kalilauge versetzt. Die heftig einsetzende Reaktion wird durch kurzes Aufkochen auf dem Wasserbade beendet, das abgeschiedene Kaliumchlorid in Wasser gelöst, die Chloroformschicht abgetrennt und die wässrige Lösung noch zweimal mit Chloroform extrahiert. Der Rückstand der Chloroformauszüge wird mit Wasserdampf destilliert, das Nichtflüchtige mit Chloroform extrahiert, der Rückstand des Chloroforms mit Äther gewaschen. Ausbeute an rohem Aldehyd 6 g.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nahezu farblose Drusen, die von gezackten Blättchen gebildet werden, aus Chloroform durch Zusatz von Gasolin. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. Schmelzp. 141°. Zeigt keine reduzierenden Eigenschaften, wird durch Ferrieyankalium nicht oxydiert. Gibt die Fichtenspanreaktion. Beim Anfeuchten mit konz. Salzsäure erwärmt sich der Aldehyd sehr stark und bildet eine feste Masse, die sehr unbeständig ist und bei 60° schmilzt. Durch Umkrystallisation aus Wasser oder Äther bildet sich der ursprüngliche Stoff zurück.

Kondensiert sich unter dem Einfluß von Säuren mit Pyrrol-derivaten zu Dipyrrol-methanderivaten²⁾.

2, 5-Dimethylpyrrol-4-carbonsäureäthylester.

Mol.-Gewicht: 167,1.

Zusammensetzung: 64,63% C, 7,84% H, 19,15% O, 8,38% N, 17,4% C₂H₅.



Darstellung: 2, 5-Dimethylpyrrol-4-carboxyäthyl-3-carbonsäure wird im Metallbad über den Schmelzpunkt erhitzt; das unter Kohlendioxydentwicklung erhaltene Destillat erstarrt rasch³⁾. — Äquivalente Mengen von Chloraceton und Acetessigester werden mit Ammoniak im Überschuß versetzt. Das abgeschiedene Öl wird durch verdünnte Salzsäure von basischen Stoffen befreit⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Stark glänzende, derbe Prismen von hellblauer Fluorescenz aus heißem Alkohol. Ziemlich leicht löslich in organischen Solventien, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien nicht löslich. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schmelzp. 116—117° (117—118°). Siedep. 791 mm = 290°.

Gibt in Alkohol gelöst starke Rotfärbung mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Salzsäure und spektroskopisch zwei Streifen (I λ = 556—525, II λ = 504—490 μ), zwischen beiden Streifen Verdunkelung⁵⁾.

Physiologisches Verhalten: Nach Einverleibung an ein Kaninchen per os tritt im Harn ein Stoff auf, der die Aldehydreaktion bei Zimmertemperatur schwach gibt, spektroskopisch Band von 496—470 μ . Fluoreszenzreaktion negativ.

2, 5-Dimethylpyrrol-4-carbonsäure.⁶⁾

Mol.-Gewicht: 139,12.

Zusammensetzung: 60,41% C, 6,52% H, 23,00% O, 10,07% N.



Darstellung: Durch Verseifung des Esters beim längeren Kochen mit wässrigen Alkalien und Ansäuern der Lösung mit Mineralsäuren⁷⁾.

¹⁾ Plancher-Ponti, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **18**, II, 469 [1909].

²⁾ O. Piloty, W. Krannich u. H. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2831 [1914].

³⁾ L. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1564 [1885].

⁴⁾ A. Hantzsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1474 [1890].

⁵⁾ H. Fischer u. F. Meyer-Betz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 238 [1911].

⁶⁾ L. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1565 [1887].

⁷⁾ A. Hantzsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1475 [1900].

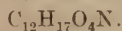
Physikalische und chemische Eigenschaften: Gleicht der 2, 5-Dimethylpyrrol-3, 4-dicarbonensäure. Eisenchlorid erzeugt in der Lösung des Ammonsalzes keinen Niederschlag, sondern eine dunkel kirschrote Färbung.

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitrat als weißer flockiger Niederschlag, der sich im Überschuß der Silberlösung löst, in der Wärme bildet sich ein Silberspiegel. Das Bleisalz ist ein mikrokristallinischer Niederschlag, löslich im Überschuß der Bleisalzlösung. Säuren zersetzen die 2, 5-Dimethylpyrrol-4-carbonsäure unter Abspaltung von Kohlendioxyd, dieselbe Spaltung tritt beim Erhitzen auf 210—213° ein.

2, 5-Dimethylpyrrol-3, 4-dicarbonensäureäthylester.¹⁾

Mol.-Gewicht: 239,21.

Zusammensetzung: 60,22% C, 7,17% H, 26,75% O, 5,86% N, 24,3% C₂H₅.



Darstellung: Diacetbernsteinsäureester wird in konz. Ammoniak gelöst, worauf der Dimethylpyrroldicarbonsäureester nach kurzer Zeit als gelb gefärbtes Öl ausfällt, das bald erstarrt. Noch bequemer gewinnt man ihn beim Vermischen der essigsauren Lösungen der Komponenten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gegen Luft und Licht beständige eisblumenartige Gebilde aus Eisessig, manchmal 4—5 cm lange Spieße, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkali nahezu unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther. Schmilzt bei 99°. Besitzt schwach basische Eigenschaften, löst sich daher in starken Säuren und bildet ein Chloroplatinat (C₁₂H₁₉O₄N)PtCl₆. Das Imidwasserstoffatom kann durch Kalium ersetzt werden. Zur Darstellung des Kaliumsalzes C₁₂H₁₆O₄N·K vermischt man gleiche Moleküle Ester und Kali in konz. alkoholischer Lösung. Wird durch Wasser zerlegt.

Die Verseifung des Esters mit alkoholischem Kali liefert neben der Dicarbonensäure auch die Dicarbonestersäure.

Gibt in Alkohol gelöst mit p-Dimethylammonbenzaldehyd und Salzsäure nur ganz schwache Rosafärbung, gibt keine Fluoreszenzreaktion mit Zinksalzen²⁾.

Physiologisches Verhalten: Geht nach Einverleibung per os oder subcutan an ein Kaninchen in den Harn über²⁾.

2, 5-Dimethyl-4-carboxyäthylpyrrol-3-carbonsäure.³⁾

Mol.-Gewicht: 211,16.

Zusammensetzung: 56,85% C, 6,20% H, 30,31% O, 6,64% N, 13,7% C₂H₅.



Darstellung: 2, 5-Dimethylpyrrol-3, 4-dicarbonsäureester wird in heißem Alkohol gelöst und mit einem großen Überschuß von alkoholischer Kalilauge versetzt und die Lösung am Rückflußkühler gekocht, bis auf Wasserzusatz keine Trübung mehr erfolgt. Man destilliert den Alkohol ab, verdünnt mit Wasser und versetzt mit Essigsäure bis zur sauren Reaktion. Die Estersäure wird dadurch in Krystallflocken ausgefällt, während die Dicarbonensäure in Lösung bleibt und aus dem Filtrat der Estersäure durch Mineralsäuren gefällt wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Säure krystallisiert aus Alkohol in feinen, moosartig verzweigten Krystallgruppen. Schmilzt bei 227° unter Abgabe von Kohlendioxyd. Löst sich leicht in Sodalösung, wird aus dieser Lösung schon durch Kohlendioxyd gefällt. Das Ammoniumsalz gibt beim Kochen seiner Lösung Ammoniak ab.

Das Kupfer-, Kobalt- und Nickelsalz krystallisieren in haarförmigen, verfilzten Nadeln. Das Silbersalz zerfällt in der Wärme unter Abscheidung von Silber.

¹⁾ L. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 299, 1559; Liebigs Annalen d. Chemie **236**, 296.

²⁾ H. Fischer u. L. Meyer-Betz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 235 [1911].

³⁾ L. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1562 [1885].

2, 5-Dimethylpyrrol-3, 4-dicarbonsäure.¹⁾

Mol.-Gewicht: 183,08.

Zusammensetzung: 52,46% C, 4,92% H, 34,96% O, 7,65% N,.



Darstellung: Durch Verseifung des Äthylesters mit alkoholischem Kali (vgl. bei 2, 5-Dimethyl-4-carboxyäthyl-3-carbonsäure).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, in Büscheln konzentrisch gruppierte flache Nadelchen aus Alkohol, aus sehr verdünntem Alkohol in langen, feinen Nadeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von 2, 5-Dimethylpyrrol. Schmilzt bei 250—251° unter Zerfall in Kohlendioxyd und Dimethylpyrrol. Starke Säuren zersetzen ebenfalls.

Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind löslich in Wasser.

Liefert zwei Reihen von Salzen. Die sauren Salze gewinnt man durch Auflösen der Säure in Ammoniak, Kochen bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches und Umsetzung mit den Salzen der Schwermetalle.

Kupfersalz ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}$)₂Cu + 3 H₂O, feine grüne Nadelchen.

Bleisalz, derbe Prismen aus viel heißem Wasser.

Kobaltsalz, Büschel haarförmiger Nadeln.

Nickelsalz, strahlenförmig gruppierte Nadeln.

Silbersalz ist weiß, mikrokristallinisch, zerfällt beim Erhitzen unter Bildung eines Silberspiegels.

Eisenchloridlösung erzeugt keine Fällung, sondern eine tiefrote Färbung.

Bariumsalz ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}$)₂Ba, kleine, wasserlösliche Nadeln.

1-Phenyl-2, 5-dimethylpyrrol-4-carbonsäure.^{2) 3)}

Mol.-Gewicht: 215,18.

Zusammensetzung: 72,53% C, 6,09% H, 14,87% O, 6,51% N.



Darstellung: Molekulare Mengen Acetessigester (14 g) und Chloraceton (10 g) werden mit der 4fach molekularen Menge Anilin (40 g) 1—2 Stunden am Rückflußkühler erwärmt. Vom ausgeschiedenen Anilinchlorhydrat (10 g) wird abgesaugt und das in Äther gelöste Filtrat mit Salzsäure ausgeschüttelt, dann mit Wasserdämpfen destilliert, um unveränderten Acetessigester und Chloraceton zu entfernen. Der Destillationsrückstand gibt an Äther ein Öl ab, das bei 40 mm fast vollständig bei 225° übergeht und dann erstarrt. Durch Verseifung mit alkoholischem Kali und Ansäuern erhält man die Säure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Kryställchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 205° nach Zersetzung. Kondensiert sich mit Aldehyden.

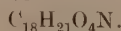
Äthylester $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Weiße Krystalle, in organischen Solventien außer Ligroin sehr leicht löslich. Schmelzp. 43°.

Physiologisches Verhalten: Nach Verabreichung an ein Kaninchen gibt der Harn die Aldehydreaktion namentlich in der Wärme.

1-Phenyl-2, 5-Dimethylpyrrol-3, 4-dicarbonsäureäthylester.⁴⁾

Mol.-Gewicht: 315,27.

Zusammensetzung: 68,54% C, 6,71% H, 20,30% O, 4,44% N, 18,4% C₂H₅.



Darstellung: Äquimolekulare Mengen von Diacetbernsteinsäureester und Anilin werden in Essigsäure gelöst, worauf das Pyrrolderivat als Öl ausfällt und mit Alkali und Säure gewaschen wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feste Krystallmasse, die bei 37—38° schmilzt. Siedep. 50 mm = 280°.

¹⁾ L. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1563 [1885].

²⁾ Fr. Feist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1546 [1902].

³⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 239 [1911].

⁴⁾ L. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 303 [1885].

2, 3, 5-Trimethylpyrrol.^{1) 2)}

Darstellung: 1. Durch trockne Destillation der 2, 3, 5-Trimethyl-4-carbonsäure oder aus dem Ester dieser Säure durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure³⁾. 2. Aus 8 g Aminobutanon-chlorhydrat mit 3 g reinem Aceton in 40 ccm 20 proz. Natronlauge nach zweimonatlicher Einwirkung, wobei Tetramethylpyrazin als Nebenprodukt entsteht. Ausbeute 2,8 g.

Bildung: Bei der Destillation der Phonopyrrolcarbonsäure⁴⁾, sowie der 3, 5-Dimethylpyrrol-2-essigsäure⁵⁾. Aus 2, 3, 5-Trimethyl-4-acetylpyrrol mittels mäßig konz. Schwefelsäure unter Abspaltung des Acetyls⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl. Siedepunkt $_{18\text{ mm}} = 75,5\text{--}76,5^\circ$. Siedep. $_{764\text{ mm}} = 180\text{--}181^\circ$ (F. g. i. D.). Zeigt starke Fichtenspanreaktion und wird durch Sublimat gefällt, liefert mit wässrig-ätherischer Pikrinsäurelösung kein krystallisierendes Pikrat. Läßt sich bei 190° mit Phthalsäureanhydrid kondensieren⁷⁾. Wird durch Äthylat in Phyllopyrrol überführt³⁾.

2, 3, 5-Trimethylpyrrolazobenzolsulfonsäure.³⁾

Darstellung: Die ätherische Lösung des Pyrrols wird mit einer 1 proz. wässrigen Lösung von Diazobenzolsulfonsäure unter Zusatz von Salzsäure ausgeschüttelt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Leuchtend rote, wetzsteinförmige Gebilde, die meist büschelförmig angeordnet sind. In Natronlauge löslich, auf Zusatz von Salzsäure wieder auskrystallisierend.

2, 3, 5-Trimethyl-4-pyrrolaldehyd.⁸⁾

Darstellung: Zehntelmole Isonitrosomethyläthylketon und Formylacetonnatrium werden in der 20fachen Menge Alkohol gelöst und der Lösung 500 g fein zerstoßenes $2\frac{1}{2}$ proz. Natriumamalgam in kleinen Portionen unter Turbinieren und Einleiten von Wasserstoff oder Stickstoff zugegeben. Dauer: 1 Stunde. Temperatur: 65° . Das Filtrat von den nicht in Lösung gegangenen Anteilen wird bei 40° im Vakuum eingedunstet, der Rückstand mit Wasserdämpfen destilliert. Das mit Ammonsulfat gesättigte Destillat wird ausgeäthert, der Ätherrückstand fraktioniert destilliert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle vom Schmelzp. 80° ; Siedepunkt $_{752\text{ mm}} = 186,5^\circ$. Reduziert ammoniakalische Silberlösung bei Zimmertemperatur, gibt keine deutliche Fichtenspanreaktion. Vereinigt sich mit 25 proz. wässrigen Ammoniak zu einem in feinen Nadelchen krystallisierenden Stoff. Ist gegen den Luftsauerstoff sehr empfindlich.

Phenylhydrazon $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3$ entsteht beim Erwärmen der Lösung des Aldehyds in verdünnter Essigsäure mit überschüssigem Phenylhydrazin. Gelbliche Nadelchen aus heißem Wasser.

2, 3, 5-Trimethylpyrrol-4-carbonsäure.¹⁾

Mol.-Gewicht: 153,14.

Zusammensetzung: 62,71% C, 7,24% H, 20,90% O, 9,15% N.



Darstellung: Durch Reduktion äquivalenter Mengen Isonitrosomethyläthylketon und Acetessigester mit Zinkstaub in Eisessiglösung wird der Ester der Säure mit einer 30 proz.

¹⁾ L. Knorr u. K. Hess, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 2762 [1911].

²⁾ O. Piloty u. P. Hirsch, Liebig Annalen d. Chemie **395**, 68 [1913].

³⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 470 [1912].

⁴⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 1922 [1912].

⁵⁾ H. Fischer u. H. Röse, Zeitschr. f. physiol. Chemie **91**, 186 [1914].

⁶⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **80**, 15 [1912].

⁷⁾ H. Fischer u. Fr. Krollpfeiffer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 272 [1912].

⁸⁾ L. Knorr u. K. Hess, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2630 [1912].

Ausbeute erhalten. Durch Verseifung des Esters mit der 6fachen Menge 10proz. wässrig-alkoholischer Ätznatronlösung, Abdampfen des Alkohols und Fällern mit verdünnter Schwefelsäure wird dann die Säure erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: In Wasser schwer löslicher, fein krystalliner Stoff. Zersetzungspunkt 198°.

Äthylester $C_{10}H_{15}O_2N$. Feine Nadeln aus Methylalkohol, in Eisessig löslich, durch Wasser fällbar. Schmelzpt. 104—105°.

2, 3, 5-Trimethyl-4-äthylpyrrol (Bd. IX, S. 374).

Phyllopyrrol. Hämopyrrol d.

Mol.-Gewicht: 137,1 (ermittelt nach der kryoskopischen Methode in Veratrol; $K = 68,3$)¹⁾.



Darstellung: Bei der Reduktion von Hämin mit Hilfe von Eisessig-Jodwasserstoff (vgl. bei Hämopyrrol). Phyllopyrrolpikrat ist leicht löslich und bleibt in den Mutterlaugen vom Kryptopyrrolpikrat. Diese werden noch einmal mit der 8fachen Menge der 10proz. ätherischen Pikrinsäurelösung versetzt, worauf ohne Rücksicht auf etwa sich abscheidende Krystalle in einer großen Schale schnell im Luftstrom bei Zimmertemperatur abgedunstet wird. Der Rückstand wird mit viel Petroläther durchgearbeitet zur Wegnahme des 3, 4-Methyl-äthylpyrrols und abgenutscht; er enthält neben reichlichen Mengen von Pikrinsäure Phyllopyrrolpikrat, das nach dem Lösen in der 5fachen Menge heißen Alkohols beim Erkalten noch unrein auskrystallisiert. Nach dem Zerlegen mit Natronlauge kann das Phyllopyrrol in Äther überführt und durch Auskuppeln der ätherischen Lösung mittels Diazobenzolsulfonsäure und Salzsäure von den trisubstituierten Pyrrolen befreit werden. Bei der Destillation des Ätherrückstandes im Vakuum erstarrt das Phyllopyrrol im Kühler und wird durch Sublimation rein erhalten²⁾. Phyllopyrrol bildet sich auch bei der Reduktion von Chlorophyllderivaten durch Eisessig-Jodwasserstoff³⁾, sowie aus Bilirubin⁴⁾ und Hämin⁴⁾ bei der Einwirkung von Kaliummethylat im Autoklaven bei 220° Innentemperatur.

Partielle Synthese. Aus Hämo- und Kryptopyrrol durch Natriummethylat im Rohr⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kuppelt nicht mit Diazoniumsalzen. Bei der Oxydation entsteht Methyläthylmaleinimid in geringer Ausbeute⁶⁾, die Einwirkung salpetriger Säure nimmt keinen glatten Verlauf⁷⁾, die Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor führt zu einem Gemisch von Phyllopyrrolin und -pyrrolidin⁶⁾.

Phyllopyrrolin.⁶⁾

Mol.-Gewicht: 139,195.

Zusammensetzung: 77,62% C, 12,32% H, 10,06% N.



Darstellung: Bei 3—6stündigem Erhitzen von Phyllopyrrol mit Jodwasserstoffsäure (1,96) und rotem Phosphor auf 240—250° entsteht ein intensiv campherartig und zugleich narkotisch riechendes Gemisch von Phyllopyrrolin und -pyrrolidin (Siedep. $725\text{ mm} = 160$ bis 162°), aus welchem durch ätherische Pikrinsäurelösung nur das Pikrat des Phyllopyrrolins ausfällt.

Pikrat. Feine Prismen vom Schmelzpunkt 138°.

¹⁾ R. Willstätter u. Y. Asahina, Liebigs Annalen d. Chemie **385**, 219 [1911].

²⁾ H. Fischer u. K. Eismeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1820 [1914].

³⁾ H. Fischer u. H. Röse, Zeitschr. f. physiol. Chemie **89**, 269 [1914].

⁴⁾ H. Fischer u. H. Röse, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 38 [1913].

⁵⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 466 [1912].

⁶⁾ H. Fischer u. H. Röse, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 404 [1912].

⁷⁾ R. Willstätter u. Y. Asahina, Liebigs Annalen d. Chemie **385**, 214—216 [1911].

2, 3, 5-Trimethyl-4-acetylpyrrol.¹⁾

Mol.-Gewicht: 151,155.

Zusammensetzung: 71,48% C, 8,67% H, 10,58% O, 9,27% N.



Darstellung: 1 g Isonitrosomethyläthylketon und 1 g Acetylacetone werden in 20 cm Eisessig gelöst. Zu der Lösung gibt man allmählich unter Kühlung 6,5 g Zinkstaub, worauf $\frac{1}{4}$ Stunde unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, kurz aufgekocht und vom Zinkstaub abgesaugt wird. Aus dem Filtrat wird das Pyrrol durch Verdünnen mit Wasser gefällt. Ausbeute bis zu 43% der theoretisch möglichen Menge.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Luft- und lichtbeständige Krystalle aus heißem Alkohol; in Benzol, Toluol und Eisessig bei Zimmertemperatur schwer, in der Wärme leicht, in Äther und Aceton sehr schwer löslich. Schmilzt bei 209°. Die alkoholische Lösung gibt mit p-Dimethylaminobenzaldehyd eine gelbe Färbung, erst beim Kochen wird die Lösung rot. Das Spektrum zeigt einen verwaschenen Streifen im Grün. Mit Diazobenzolsulfonsäure tritt keine Reaktion ein. Gibt mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung ein gelblich-weißes Gemisch des Hydrazons mit dem Ketazin, das unscharf bei 219—220° schmilzt, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 235—236°. Das Gemisch wird durch Natriumäthylat bei 220° in Phyllopyrrol überführt.

2, 3, 5-Trimethylpyrrol-4-propionsäure.

Phyllopyrrolcarbonsäure. Phonopyrrolcarbonsäure d.

**Bildung:** Aus Kotporphyrin durch Kaliummethyllat bei 240°²⁾.**3-Methyl-5-äthylpyrrol-4-propionsäure (Bd. IX, S. 384).**Phonopyrrolcarbonsäure c.³⁾ Xanthopyrrolcarbonsäure.

H. Fischer⁴⁾ ist es nicht gelungen, diese Säure unter den Spaltstücken des Hämins bei der Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff aufzufinden. Die sirupöse Mutterlauge der Phonopyrrolcarbonsäure, die Xanthopyrrolcarbonsäure enthalten sollte, lieferte z. B. das Phtalid der Phonopyrrolcarbonsäure⁵⁾.

3, 4-Dimethyl-2-äthylpyrrol.⁶⁾

Darstellung: Aus Aminoacetonchlorhydrat und Diäthylketon unter der Einwirkung 30proz. Kalilauge bei zweimonatlicher Reaktionsdauer.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses Öl, Siedep._{10 mm} = 77—78°.

Pikrat $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_4$. Krystallisiert in breiten, teilweise längsgestreiften Prismen von hellgelber Farbe aus Alkohol. Schmelzp. 122,5°.

2, 5-Dimethyl-4-äthylpyrrol.⁷⁾

Darstellung: 2, 5-Dimethyl-4-carbonsäureester wird mit Natriumäthylat auf 120° erhitzt, worauf sodaalkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen abdestilliert wird.

¹⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **77**, 197 [1912].²⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **98**, 23 [1916].³⁾ O. Piloty u. J. Stock, Liebigs Annalen d. Chemie **406**, 342 [1914].⁴⁾ Ergebnisse der Physiologie, V. Jahrg. 1916, S. 208.⁵⁾ H. Fischer u. Fr. Krollpfeiffer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 267 [1912].⁶⁾ O. Piloty u. P. Hirsch, Liebigs Annalen d. Chemie **395**, 67 [1913].⁷⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **80**, 15 [1912].

2, 5-Dimethyl-4-äthylpyrrolazobenzolsulfonsäure.



Darstellung: Die ätherische Lösung des Pyrrols wird mit Diazobenzolsulfonsäure unter Zusatz von Salzsäure ausgeschüttelt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rotbraune Krystalle mit bläulichem Oberflächenglanz; unter dem Mikroskop Rhomben, die teilweise kreuz- bis büschelförmig angeordnet sind.

3-Methyl-2, 5-diäthylpyrrol.



Darstellung: 20 g 3-Methyl-2, 5-diäthyl-4-propionylpyrrol werden mit einem Gemisch von 20 cem 12proz. und 40 cem konz. Schwefelsäure $1\frac{1}{2}$ Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt, wodurch das Propionyl abgesprengt wird. Das gebildete Pyrrol wird sodaalkalisch mit Wasserdampf abgetrieben, das Destillat ausgeäthert und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Ausbeute 7,3 g¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses Öl, Siedep. $15\text{ mm} = 94-95^\circ$. Wird durch Erhitzen mit Kaliumäthylat auf 210° in 3-Methyl-2, 4, 5-triäthylpyrrol überführt.

Pikrat $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$. Krystallisiert schön, ist in Alkohol äußerst leicht löslich und schmilzt bei $90-91^\circ$.

3-Methyl-2, 5-diäthylpyrrolazobenzolsulfonsäure.

Mol.-Gewicht: 321,32.

Zusammensetzung: 56,04% C, 5,96% H, 14,94% O, 13,08% N, 9,98% S.



Darstellung: Die ätherische Lösung des Pyrrols wird mit Diazobenzolsulfonsäure unter Zusatz von verdünnter Salzsäure ausgekuppelt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellbraunrote Nadeln, löst sich in $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge mit gelber Farbe.

3-Methyl-2, 5-diäthyl-4-propionylpyrrol.¹⁾

Mol.-Gewicht: 193,16.

Zusammensetzung: 74,55% C, 9,91% H, 8,28% O, 7,25% N.



Darstellung: 43 g Dipropionylmethan, in 660 cem Eisessig gelöst, werden mit 40,5 g Isonitrosomethylpropylketon versetzt und unter schwacher Kühlung 215 g Zinkstaub innerhalb $\frac{3}{4}$ Stunden eingerührt. Dann wird allmählich erwärmt und unter beständigem Rühren $1\frac{1}{4}$ Stunden im siedenden Wasserbad gelassen, worauf vom Zinkstaub abgesaugt, mit $\frac{1}{2}$ l siedendem Alkohol nachgewaschen und das Filtrat in ca. 2 l Wasser gegossen wird. Ausbeute 35 g.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Prismen aus 50proz. Alkohol; leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; schmilzt bei $100-101^\circ$. Die Reaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd ist bei Zimmertemperatur bereits schwach positiv, beim Kochen wird sie intensiv.

3, 5-Dimethyl-2, 4-diäthylpyrrol (Bd. IX, S. 378).



Darstellung: a) Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf 3, 5-Dimethylpyrrol. Das tetrasubstituierte Pyrrol kuppelt nicht mit Diazobenzolsulfonsäure, so daß es vom unverän-

¹⁾ H. Fischer u. K. Eismayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1827 [1914].

dertem 3, 5-Dimethyl- und vom 3, 5-Dimethyl-2-äthyl-Pyrrol getrennt werden kann¹⁾. b) Durch 15stündige Einwirkung von Natriumäthylat auf 3, 5-Dimethyl-2-äthylpyrrol bei 210—220°¹⁾. c) Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf 3, 5-Dimethyl-4-äthylpyrrol (Kryptopyrrol)²⁾. d) Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf das Ketazin des 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrols¹⁾, hier unter Abspaltung des Acetyls und Ersatz desselben durch Äthyl.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gibt im Gegensatz zum 3, 5-Dimethyl-2-äthylpyrrol ein krystallisierendes Pikrat und kuppelt nicht mit Diazobenzolsulfonsäure.

Pikrat.

Mol.-Gewicht: 380,28.

Zusammensetzung: 50,51% C, 5,30% H, 29,45% O, 14,74% N.



Darstellung: In die feucht-ätherische Lösung des Pyrrols wird feste, gepulverte Pikrinsäure eingetragen. Bei genügender Konzentration der Pikrinsäure und Abkühlung mit Eis tritt Abscheidung ein.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe, derbe Prismen aus Alkohol, in dem das Pikrat leicht löslich ist. Schmelzp. 88—90°.

2, 3-Dimethyl-4, 5-diäthylpyrrol (Bd. IX, S. 378).²⁾



Darstellung: Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf 2, 3-Dimethyl-4-äthylpyrrol (Hämapyrrol) oder 2, 3-Dimethyl-5-äthylpyrrol³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl; in Äther löslich.

Pikrat $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_4$. Derbe Prismen, aus Alkohol umkrystallisiert, Schmelzp. 106—107°.

2, 3, 4, 5-Tetramethylpyrrol (Bd. IX, S. 378).



Darstellung: a) 29 g 2, 3, 5-Trimethylpyrrol werden mit einer Lösung von 50 g Kalium in 200 g Methylalkohol 5 Stunden lang auf 220—225° in einem eisernen Autoklaven von ca. 1 l Inhalt erhitzt, wobei der Druck nicht über 33 Atm. steigt; auch nach dem Erkalten ist nur noch wenig Druck vorhanden. Das Reaktionsprodukt wird sodaalkalisch mit Wasserdämpfen abgetrieben und das im Destillat erstarrende tetrasubstituierte Pyrrol abgesaugt. Ausbeute 5 g. Zur Reinigung wird es in das Pikrat überführt und letzteres durch Salzsäure bei Gegenwart von Äther zersetzt, worauf die salzsaure Lösung wieder sodaalkalisch gemacht und das Pyrrol mit Wasserdampf abgetrieben wird⁴⁾.

b) 2, 3-Dimethylacetylpyrrol (aus Methyläthylketon bei halbjähriger Belichtung neben Isobutylalkohol zu gewinnen) wird mit alkoholischem Ammoniak im Rohr im siedenden Wasserbade während einer Stunde erhitzt. Aus dem gelb gefärbten Rohrinhalt scheidet sich das Pyrrol auf Zusatz von Wasser ab⁵⁾.

Bildung: Bei der Destillation der Trimethylpyrrol-4-propionsäure⁶⁾. Aus Bis-(3, 5-Dimethyl-2-acetylpyrrol)-methan oder aus Bis-(3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol)-methan, sowie aus 2, 3, 5-Trimethylpyrrol-4-propionsäure durch Natriummethylat bei 230° aus Bis-(2, 3, 5-Trimethylpyrrol)-methan durch Eisessig-Jodwasserstoff, aus Phonopyrrolcarbonsäure durch Natriummethylat⁷⁾, ferner aus dem Kondensationsprodukt von Aceton und Pyrrol⁸⁾ und aus 3, 5-Dimethyl-4-acetyl-2-brompyrrol⁹⁾.

¹⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **77**, 192—196 [1912].

²⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 470 [1912].

³⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 1984 [1912].

⁴⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **80**, 10 [1912]; **87**, 45 [1913].

⁵⁾ G. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 1540 [1912].

⁶⁾ H. Fischer u. H. Röse, Zeitschr. f. physiol. Chemie **91**, 189 [1914].

⁷⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **83**, 65—67 [1913].

⁸⁾ H. Fischer u. H. Röse, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 400 [1912].

⁹⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 268 [1913].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, perlmutterglänzende Täfelchen aus heißem Alkohol, bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Schmelzp. 111—112° [114°¹⁾], nachdem vorher grüne Verfärbung eingetreten ist. In allen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, an der Luft stark veränderlich unter Gelbfärbung und Verharzung, mit Wasserdämpfen flüchtig, wobei teilweise Zersetzung eintritt, so daß das gelb gefärbte Destillat die Ehrliche'sche Aldehydreaktion gibt. Reines Tetramethylpyrrol reagiert nicht mit Aldehyden (keine Fichtenspanreaktion), kuppelt nicht mit Diazobenzolsulfonsäure, wird aber unter der Einwirkung derselben leicht verändert. In verdünnten Säuren ist es löslich. Wird durch Hydroxylamin zu Dimethylacetylaceton aufgespalten²⁾. Verbindet sich mit Phtalsäureanhydrid unter Abspaltung eines Methyls¹⁾.

Pikrat.

Mol.-Gewicht: 352,24.

Zusammensetzung: 47,71% C, 4,58% H, 31,80% O, 15,91% N.



Darstellung: Beim Eintragen einer konz. ätherischen Lösung des Pyrrols in eine feucht ätherische, gesättigte Pikrinsäurelösung tritt Dunkelfärbung ein, dann scheiden sich beim Kühlen mit Eis Krystalle ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelb gefärbte Prismen; unlöslich in Petroläther; aus Benzol oder Alkohol können sie umkrystallisiert werden. Schmelzp. 159°.

2, 3, 4-Trimethyl-5-aethylpyrrol (Bd. IX, S. 375).



2, 3, 5-Trimethyl-4-propylpyrrol.³⁾

Mol.-Gewicht: 151,2.

Zusammensetzung: 79,40% C, 11,33% H, 9,27% N.



Darstellung: Aus 2, 3, 5-Trimethylpyrrol durch Einwirkung von Natriumpropylat bei 220°.

Das Pikrat $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ krystallisiert aus wenig Alkohol und schmilzt bei 90—91°.

3-Methyl-2, 4, 5-Triäthylpyrrol.⁴⁾

Mol.-Gewicht: 165,22.

Zusammensetzung: 79,93% C, 11,59% H, 8,48% N.



Darstellung: 3-Methyl-4-äthylpyrrol oder 3-Methyl-2, 5-diäthylpyrrol wird mit Kaliumäthylat auf 210° erhitzt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mit Wasserdämpfen flüchtiges, in Äther lösliches Öl. Siedep. 15 mm = 104—110°.

Pikrat $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_4$. Krystallisiert aus Alkohol, schmilzt bei 103°.

3, 5-Diessigsäurepyrrol-2, 4-dicarbonsäure.⁵⁾

Mol.-Gewicht: 289,15.

Zusammensetzung: 41,52% C, 3,83% H, 49,80% O, 4,85% N.



Darstellung: Durch Verseifung des Esters mit der 3fachen Menge alkoholischen Kalis.

¹⁾ H. Fischer u. Fr. Krollpfeiffer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 271 [1912].

²⁾ H. Fischer u. W. Zimmermann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **89**, 164 [1914].

³⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **80**, 13 [1912].

⁴⁾ H. Fischer u. K. Eismayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1825—1827 [1914].

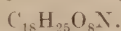
⁵⁾ Fr. Feist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1556 [1902].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, an der Luft sich schwach rosa färbende Nadelchen. Schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Wasser bei 220° unter Zersetzung, wobei 3,5-Dimethylpyrrol entsteht. Das Krystallwasser entweicht bei 110° noch nicht.

3, 5-Diessigsäurepyrrol-2, 4-dicarbonsäuretetraäthylester.¹⁾

Mol.-Gewicht: 371,30.

Zusammensetzung: 56,37 C, 6,57% H, 33,39% O, 3,66% N, 30,27% C₂H₅.



Darstellung: Eine Lösung von 30 g Acetondicarbonsäureester in 50 g Eisessig wird langsam und unter Kühlung mit 5 g Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, versetzt, dann werden 65 g Zinkstaub erst unter Köhlen eingetragen, zum Schluß wird aufgekocht, heiß abgesaugt, nachgewaschen und das Filtrat in Wasser gegossen. Aus der milchigen Emulsion scheiden sich nach 2tägigem Stehen 4,5 g Kryställchen aus, die abfiltriert und mit Äther von Öl befreit werden. Aus der Mutterlauge können weitere Mengen nach Neutralisation mit Soda durch Äther extrahiert werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Äther und heißem, hochsiedendem Ligroin löslich, fast unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser, ebenso in verdünnten Säuren und Alkalien. Schmelzp. 113—113,5°. Wird durch alkoholisches Kali leicht vollständig verseift.

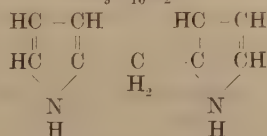
II. Zweikernige Pyrrolderivate.

A. Substitution in $\alpha\alpha'$ Stellung.

α -Dipyrlymethan.²⁾

Mol.-Gewicht: 146,145.

Zusammensetzung: 73,93% C, 6,90% H, 19,17% N.



Darstellung: 2 Mol. Pyrrolkalium und 1 Mol. Methylenchlorid werden im Rohr 2 Stunden auf 120—130° erhitzt. Der Röhreninhalt wird mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, der Rückstand des Äthers fraktioniert destilliert. Die Fraktion 250—300° erstarrt beim Erkalten zu einer festen, krystallinischen Masse, die N-Methylendipyrrol neben α -Dipyrlymethan enthält. Die Trennung der beiden Stoffe erfolgt durch Alkohol, in welchem die C-Verbindung leichter löslich ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bleibt nach dem Eindampfen seiner alkoholischen Lösung als farbloses Öl zurück, das im Exsiccator bald fest wird. Glänzende Blättchen oder breite Nadeln aus Petroläther, die bei 66° schmelzen und den Fichtenspan violett färben. In Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich, leicht löslich in Äther und Benzol. Reagiert bei seinem Schmelzpunkt heftig mit Kalium unter Wasserstoffentwicklung und Bildung einer festen, weißen, in Äther unlöslichen Verbindung. Bildet sich aus dem N-Methylendipyrrol beim Erhitzen auf 300° im Rohr. Bei der Destillation durch glühende Röhren bildet sich nur Pyridin.

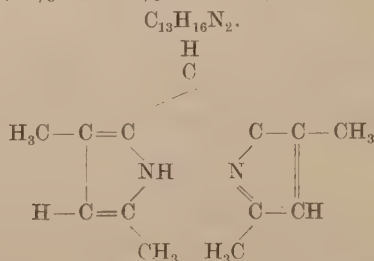
¹⁾ Fr. Feist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1556 [1902].

²⁾ Pictet u. Rilliet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 166 [1907].

Bis-[3, 5-dimethylpyrryl-2]-methen.¹⁾

Mol.-Gewicht: 200,15.

Zusammensetzung: 77,94% C, 8,05% H, 14,00% N.



Darstellung: 0,25 g Glyoxal werden in 12 cem 96 proz. Alkohol gelöst und dieser Lösung 1 g 3, 5-Dimethylpyrrol hinzugefügt, 3 Minuten im Sieden erhalten und nach dem Abkühlen mit 3 Tropfen jodfreier Jodwasserstoffsäure versetzt, worauf Krystallisation erfolgt. Die freie Base erhält man aus dem Salz durch Zerlegen mit Natronlauge und Aufnahme in Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Derbe, glänzende, hellgelbe Tafeln aus Aceton. Schmelzp. 118—119°. Durch Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff entsteht 3, 5-Dimethylpyrrol, durch Oxydation in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit Citraconimid, durch Kaliummethylat im Rohr Tetramethylpyrrol. Durch Brom in Eisessiglösung findet Substitution von 2 Atomen Wasserstoff statt²⁾.

Jodwasserstoffsäures Salz $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{HJ}$. Rote Nadeln aus Alkohol, in Chloroform löslich, in Petroläther unlöslich. Schmelzp. 283°.

Pikrat $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$. Braune, blauschillernde Tafeln aus Chloroform-Petroläther. Zersetzungspunkt 215°.

Physiologisches Verhalten: Die freie Base, ganz besonders das jodwasserstoffsäure Salz, reizen in geringer Menge und in ziemlich weiter Entfernung sehr heftig zum Niesen.

Kondensationsprodukt von Aceton und Pyrrol.

Mol.-Gewicht: 212,22.

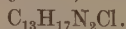
Zusammensetzung: 79,20% C, 7,60% H, 13,20% N.



Darstellung: 1 Teil Pyrrol wird in 10 Teilen reinsten Acetons gelöst und 1 Tropfen Salzsäure zugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich rot, erwärmt sich und kommt nach einigen Minuten zum Sieden. Man kühlt jetzt rasch ab und läßt unter Luftabschluß einige Zeit stehen, wobei Krystallisation eintritt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gut ausgebildete, farblose Krystalle, in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol, leicht in Äther, Chloroform und Aceton. Schmelzp. 291°. Ist in Kalilauge unlöslich, ebenso in kalter Salzsäure, beim Kochen mit letzterer tritt Rotfärbung ein. Löst sich in Salpetersäure mit blutroter Farbe. Bei der Destillation mit Kali entsteht eine ölige Base von Nikotingeruch³⁾. Geht beim Erhitzen mit Natriummethylat auf 230° in Tetramethylpyrrol über⁴⁾. Ist gegen Eisessig-Jodwasserstoff sehr resistent⁵⁾.

Bis-(2, 3-dimethylpyrryl-5-)methenchlorhydrat (?).⁶⁾



Darstellung: Die alkoholische Lösung des Anhydrids des Bis-(2, 3-Dimethyl-4-carboxypyrryl-5-)methans wird mit Eisenchlorid gekocht. Beim Einengen der mit konz. Salzsäure versetzten, dunkelkirschroten Lösung fällt das Chlorhydrat aus. Bei dieser Oxydation wird Kohlensäure abgespalten.

¹⁾ H. Fischer u. J. Bäumer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 3272 [1914].

²⁾ H. Fischer, Sitzungsbericht d. Bayr. Akad. d. Wiss. (Math.-physik. Klasse) **1915**, 415.

³⁾ A. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2184 [1886].

⁴⁾ H. Fischer u. H. Röse, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 400 [1912].

⁵⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **83**, 56—70 [1913].

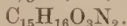
⁶⁾ O. Piloty, J. Stock u. E. Dormann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1129 [1914].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikrokrystallines, dunkelviolettes Pulver mit schwachem, grünlichen Metallglanz, in Wasser fast unlöslich, in heißem Alkohol ziemlich leicht mit blutroter Farbe löslich. In Natronlauge unlöslich.

Anhydrid des Bis-(2, 3-dimethyl-4-carboxypyrrol-5-)methan.¹⁾

Mol.-Gewicht: 272,23.

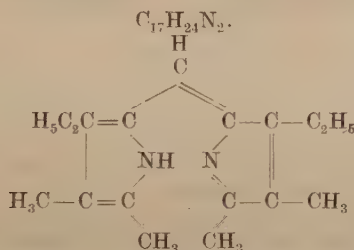
Zusammensetzung: 66,15% C, 5,92% H, 17,63% O, 10,29% N.



Darstellung: Eine Lösung von 3 g der 2, 3-Dimethylpyrrol-4-carbonsäure in 15 cem Alkohol wird nach Zugabe von 5 cem 40proz. Formalinlösung mit 3 Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, prismatische Stäbchen aus heißem Alkohol, in welchem sich der Stoff im Verhältnis 1 : 300 löst. Schmelzp. 247° unter Zersetzung. Leicht in Natronlauge löslich, in Wasser und Äther fast unlöslich.

Bis-(2, 3-dimethyl-4-äthylpyrrol-)methen (Bd. IX, S. 371, 404).²⁾



Darstellung: Durch Kondensation des Hämopyrrols mit Formaldehyd unter dem Einfluß von Salzsäure bildet sich sogleich das salzsaure Salz des Farbstoffs, die Leukoverbindung wird also durch den Luftsauerstoff sofort beim Entstehen oxydiert³⁾. Dieselbe Farbstoffbase bildet sich aus Hämopyrrol und Chloroform durch Kalilauge⁴⁾, auch mit Perchloräthan⁴⁾ und Glyoxal⁵⁾, hier anstatt des erwarteten vierkernigen Pyrrolderivats.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 100°²⁾ (108°)⁵⁾. Das Chlorhydrat $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ ist in Äther und Wasser schwer, in Chloroform und Alkohol mit grüner Farbe löslich. Die alkoholische Lösung absorbiert im Blau, scharf begrenzt nach Grün, verwaschen nach Violett.

Bis-(3, 5-dimethyl-4-acetylpyrrol-2-)methen.⁶⁾

Mol.-Gewicht: 284,27 (bestimmt durch Gefrierpunkterniedrigung in Phenol).

Zusammensetzung: 71,83% C, 7,04% H, 11,26% O, 9,86% N.



Darstellung: Aus dem Chlorhydrat mit Natronlauge nach Überführung in Chloroform. Ersteres bildet sich beim Eintragen von 2 g eines Stoffes vom Schmelzp. 265° in 10 cem konz. heiße Salzsäure, der durch Behandeln von 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol (4 g) mit Chloroform (40 cem) und 20 cem 20proz. methylalkoholischer Kalilauge entsteht. Nach dem Erkalten

¹⁾ O. Piloty, J. Stock u. E. Dormann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1129 [1914].

²⁾ Der Stoff sollte als 2,3-Dimethyl-4-äthylpyrrol-2,3-Dimethyl-4-äthylpyrrolenyl-methen bezeichnet werden, um die Verschiedenartigkeit der beiden Pyrrolkerne zum Ausdruck zu bringen. Der Kürze halber wird hier und bei einigen der folgenden Pyrrollderivate die in der Überschrift gewählte Bezeichnungsweise beibehalten.

³⁾ H. Fischer u. K. Eismayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2021 [1914].

⁴⁾ O. Piloty, J. Stock u. E. Dormann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 400; **47**, 1124 [1914].

⁵⁾ H. Fischer u. K. Eismayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2023 [1914]. Nicht „1820“ wie IX, 404 angegeben.

⁶⁾ O. Piloty, W. Krannich u. H. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2541 bis 2543 [1914].

wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und der Rückstand des Chloroforms mit abs. Alkohol versetzt, der unverändertes Dimethylacetylpyrrol wegnimmt.

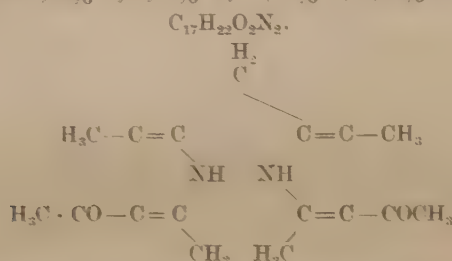
Physikalische und chemische Eigenschaften: Dicke, meist öseitige, prismatische Blättchen von brauner Farbe und grünem Oberflächenglanz aus viel Alkohol. Schmelzp. 219°.

Chlorhydrat $C_{17}H_{22}O_2N_2Cl$. Langgezogene, oben und unten abgestumpfte, oft als Naadeln ausgebildete Prismen von der Farbe des Kaliumbichromats mit blauem Oberflächenglanz aus Methanol. Schmelzp. 199° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Essigester und Benzol, unlöslich in Äther.

Bis-(3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol-)methan.¹⁾

Mol.-Gewicht: 286,20.

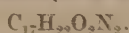
Zusammensetzung: 71,28% C, 7,75% H, 11,18% O, 9,79% N.



Darstellung: Bei gelindem Erwärmen von Formaldehyd und 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbliches Pulver. Schmelzp. 268°, wenig löslich in organischen Solventien, ausgenommen Eisessig. Die eisessigsäure Lösung nimmt bei längerem Kochen eine intensiv grüne Farbe an. Die Aldehydreaktion ist bei Zimmertemperatur negativ, in der Hitze positiv; das Spektrum zeigt zwei Streifen, einen im Gelbgrün und einen im Blau. Wird durch Eisessig-Jodwasserstoff leicht völlig aufgespalten²⁾.

Isomeres Bis-(3, 5-dimethyl-4-acetylpyrrol-)methan.³⁾



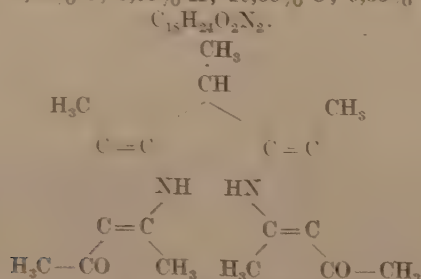
Bildung: Aus dem Kondensationsprodukt von Glyoxal mit 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol vom Zersetzungspunkt 225° durch Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blättchen aus Alkohol, derbe Prismen aus Eisessig-Wasser. Schmelzp. 296—297°. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Beim Erhitzen mit Kaliummetholat auf 220° entsteht Tetramethylpyrrol.

Bis-(3, 5-dimethyl-4-acetylpyrrol-)methylnmethan.⁴⁾

Mol.-Gewicht: 300,30.

Zusammensetzung: 71,96% C, 8,05% H, 10,66% O, 9,33% N.



[431] U. Colacicchi, Atti R. Acad. dei Lincei, Roma [5] 20, II, 312; Chem. Centrbl. 1912, 1.

²⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie 83, 58—62 [1913].

³⁾ H. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 47, 3276 [1914].

⁴⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie 87, 262 [1913].

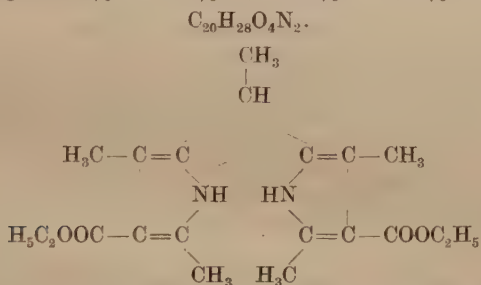
Darstellung: Durch Kondensation von 10,7 g 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol, gelöst in 40 ccm Alkohol, mit 7 ccm 40 gewichtsproz. Acetaldehydlösung durch 1 ccm konz. Salzsäure. Schon beim Kochen beginnt Krystallisation, durch Stehen in Eis wird sie vervollständigt. Ausbeute 8,6 g.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, rechtwinklig begrenzte Tafelchen, die bei 251–252° schmelzen. In Alkohol, Aceton und Essigester schwer, in warmem Eisessig und Acetylentetrachlorid leicht löslich. Die Eisessiglösung wird beim Kochen amethystfarben, spektroskopisch ist ein Streifen im Gelb zu sehen. Die Aldehydreaktion wird erst allmählich positiv, das Spektrum zeigt einen breiten Streifen im Grün. Beim Kochen wird die Färbung stärker, blauviolett, beim Verdünnen mit Alkohol blau (Spektrum zwei Streifen, im Grün und Rot, letzterer entspricht dem des Kupfersalzes des Hemibilirubins). Die Eisessiglösung nimmt bei Zimmertemperatur auf Zusatz von Natriumnitrit eine intensiv rote Farbe an, die nach einiger Zeit wieder verschwindet, das Spektrum zeigt einen breiten Streifen im Grün. Eine Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt diese Färbung auf Zusatz von Nitrit nicht. — Bei der Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff bildet sich 3, 5-Dimethyl- und 3, 5-Dimethyl-2-äthylpyrrol, die durch fraktionierte Auskuppelung mit Diazobenzolsulfonsäure getrennt werden können.

Bis-(3, 5-dimethyl-4-carboxäthylpyrryl-)methylnmethan.¹⁾

Mol.-Gewicht: 360,34 (bestimmt nach der Siedepunkterhöhungsmethode in Alkohol).

Zusammensetzung: 66,63% C, 7,83% H, 17,76% O, 7,78% N.



Darstellung: Die siedende Lösung von 13,4 g 3, 5-Dimethylpyrrol-4-carbonsäureester und 5 ccm wässriger Acetaldehydlösung von 40% in 25 ccm Alkohol wird mit 1 ccm konz. Salzsäure versetzt und 5 Minuten gekocht. Beim Stehen in Eis und Reiben erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der nach einigen Stunden scharf abgesaugt, mit 50 proz. Alkohol ausgewaschen und je einmal mit Alkohol und Äther gedeckt wird, worauf mit Äther ausgekocht wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Krystalle aus verdünntem Alkohol oder aus Benzol. In Essigester, Alkohol, Eisessig leicht, in Petroläther nicht löslich. Schmelzpunkt 171–172°. Die Aldehydreaktion ist schon bei Zimmertemperatur schwach positiv, beim Kochen erfolgt Farbumschlag nach Blau. Die Eisessiglösung nimmt beim Kochen intensiv blaurote Farbe an, mit Natriumnitrit tritt Rotfärbung ein. Bei der Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff bilden sich 3, 5-Dimethyl- und 3, 5-Dimethyl-2-äthylpyrrol.

Bis-(2, 3-dimethyl-4-propionsäurepyrryl-)methen.



(Die Band IX, S. 383 und S. 406 gewählte Bezeichnung „Bi-(propionyl-dimethyl-pyrryl-)methen“ ist als irreführend zu verlassen.)

Bildung: 1. Durch Kondensation von Formaldehyd und Phonopyrrolcarbonsäure unter dem Einfluß von konz. Salzsäure in alkoholischer Lösung wurde ein nichtkrystallisierendes

¹⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie 87, 264 [1913].

Produkt erhalten¹⁾. Die Reduktion mit Jodwasserstoff-Eisessig ergab anscheinend nicht die 2, 3, 5-Trimethylpyrrol-4-propionsäure.

Darstellung: Durch Verseifung des Esters mit Hilfe von Natriummethylat²⁾, aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung scheidet sich die Säure auf Zusatz von Äther krystallisiert aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Derbe, grünbraun schillernde Krystalle aus Eisessig auf Zusatz von Äther, schmilzt bei 240° unter Zersetzung. Wird durch Natriumamalgam rasch zerlegt, wobei sich Phonopyrrolcarbonsäure bildet. Durch Oxydation entsteht Hämatinsäure.

Salzsaures Salz. Nach der Verseifung des Esters (s. o.) wird statt mit Essigsäure mit Salzsäure angesäuert. Schmilzt bei 215° sehr unscharf unter Zersetzung.

Physiologisches Verhalten: Die freie Farbstoffsäure hat bei Meerschweinchen keine sensibilisierende Wirkung bei künstlichem Licht (Höhensonne).

Bis-(2, 3-dimethyl-4-propionsäurepyrrol-1, 2-dioxyäthan?³⁾

Mol.-Gewicht: 390,33.

Zusammensetzung: 61,51% C, 6,71% H, 24,60% O, 7,18% N.



Darstellung: Eine Lösung von 1 g Phonopyrrolcarbonsäure und 1,5 g Glyoxal in abs. Alkohol wird bei 40° 2 Stunden lang stehen gelassen, wobei Braunfärbung eintritt, beim Stehen in Eis krystallisierten dann 0,42 g Farbstoff aus.

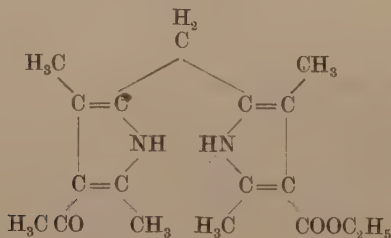
Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellbraunrote, prismatische Blättchen aus Alkohol vom Schmelzp. 217°. Aus Eisessig gelbe, feine, verfilzte Nadelchen vom Schmelzpunkt 224° (Acetat?). Beim Umkrystallisieren aus kochendem Wasser hinterbleibt das bei 240° schmelzende Bis-(2, 3-Dimethyl-4-propionsäure-pyrrol-)methen, aus dem Filtrat krystallisiert beim Erkalten der Farbstoff vom Schmelzp. 217°, leicht löslich in Alkalien.

Salzsaures Salz. Lange prismatische Nadeln mit grünem Oberflächenglanz.

3, 5-3', 5'-Tetramethyl-4-acetyl-4'-carboxyäthylidipyrrolmethan.⁴⁾

Mol.-Gewicht: 316,30.

Zusammensetzung: 68,32% C, 7,65% H, 15,17% O, 8,86% N.



Darstellung: Zu einer Lösung von 8,5 g 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol und 10,5 g 3, 5-Dimethylpyrrol-4-carbonsäureester in 50 ccm Alkohol werden 5 ccm 40proz. Formaldehydlösung und 5 ccm konz. Salzsäure gesetzt, dann bis zum Beginn der ziemlich heftigen Reaktion erhitzt. Beim Abkühlen krystallisiert das Kondensationsprodukt aus. Ausbeute 9,1 g.

¹⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **83**, 66 [1913].

²⁾ H. Fischer u. K. Eismayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2024 [1914].

³⁾ O. Piloty, W. Kranz u. H. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2543 [1914].

⁴⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 265 [1913].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbliche, prismatische, rhombische (?) Krystalle aus Alkohol und vorsichtigem Zusatz von Wasser. In Alkohol und Chloroform schwer, in Essigester und Aceton sehr schwer löslich, leicht in heißem Eisessig, bei längerem Kochen nimmt die Lösung eine intensiv grüne Farbe an. Die Aldehydreaktion ist bei Zimmertemperatur schwach, beim Kochen sehr stark. Schmelzp. 231—232° unter vorherigem Sintern.

3, 5-3', 5'-Tetramethyl-4-acetyl-4'-carboxyäthylpyrrylmethan¹.)

Mol.-Gewicht: 330,33.

Zusammensetzung: 69,05% C, 7,93% H, 14,53% O, 8,49% N.



Darstellung: Eine Lösung von 3,4 g 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol, 4,2 g 3, 5-Dimethylpyrrol-4-carbonsäureester und 2,8 ccm 40proz. Acetaldehydlösung in 20 ccm Alkohol wird auf dem Wasserbade unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und alsdann mit 1 ccm konz. Salzsäure versetzt. Man erhält nach ca. 5 Minuten im Kochen und kühlt dann mit Eis, worauf nach dem Animpfen das Kondensationsprodukt allmählich auskrystallisiert. Es wird nach einigen Stunden scharf abgesaugt, mit ca. 50proz. Alkohol ausgewaschen und je einmal kurz mit Alkohol und mit Äther gedeckt, schließlich mit Äther ausgekocht. Ausbeute 5 g Rohprodukt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, wetzsteinartige Krystalle aus verdünntem Alkohol, bei sehr vorsichtigem Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung auch 6seitige Täfelchen, die bei 202—203° schmelzen, aber erst bei ca. 209° einen klaren Schmelzfluß bilden. In Alkohol, Aceton und Eisessig ziemlich leicht, in Essigester und Chloroform schwerer löslich, aus letzteren Lösungsmitteln auf Zusatz von Petroläther auskrystallisierend. Die Aldehydreaktion ist schon bei Zimmertemperatur schwach positiv, beim Kochen erfolgt Farbumschlag nach Blau. Die Eisessiglösung nimmt beim Kochen intensiv blaurote Farbe an, mit Natriumnitrit tritt Rotfärbung ein.

Bis-(3, 5-dimethyl-4-carboxyäthylpyrryl-2-)methan.²)

Mol.-Gewicht: 346,33.

Zusammensetzung: 65,86% C, 7,57% H, 18,48% O, 8,09% N.



Darstellung: 4 g 3, 5-Dimethylpyrrol-4-carbonsäureester werden in 9 ccm abs. Alkohol gelöst und mit 8 ccm 40proz. Formalinlösung versetzt, nach Zugabe von 10 Tropfen konz. Salzsäure scheidet sich das Kondensationsprodukt ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, kurze, dicke Prismen; leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther. Schmelzp. 223,5°. Wird durch Eisenchlorid zum Methenderivat oxydiert.

Bis-(3, 5-dimethyl-4-carboxyäthylpyrryl-2-)methen-chlorhydrat.²)

Mol.-Gewicht: 380,78.

Zusammensetzung: 59,90% C, 6,62% H, 16,80% O, 7,36% N, 9,31% Cl.



Darstellung: 2 g Bis-(3, 5-Dimethyl-4-carboxyäthylpyrrol-2-)methan werden, in 75 ccm siedendem Alkohol gelöst, mit 4 g wasserfreiem Eisenchlorid versetzt. Nach minutenlangem Kochen scheidet sich aus der wieder erkaltenden Lösung das Chlorhydrat ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ziegelrote, feine Nadelchen mit blauem Oberflächenglanz aus viel Alkohol. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, in Äther und Benzol unlöslich. Schmelzp. 215°.

¹) H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 266 [1913].

²) O. Piloty, W. Krannich u. H. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2544 [1914].

Chlorhydrat des Bis-(3, 5-dimethyl-4-acetylpyrryl-)p-dimethylamino-phenylcarbinol-Eisenchlorid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 602,08.

Zusammensetzung: 49,85% C, 5,02% H, 5,32% O, 6,98% N, 23,56% Cl, 9,27% Fe.



Darstellung: 3 g Bis-(3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrryl-)p-dimethylaminophenylmethan werden in 30 cem Alkohol gelöst und mit 150 cem einer 10 proz. wässrigen Eisenchloridlösung 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich Krystalle abscheiden. Ausbeute 4 g.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Grüne Krystalle, unter dem Mikroskop braune Prismen, leicht löslich in Wasser und daraus durch Kochsalz wieder fällbar, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, weniger leicht in Chloroform und Essigester, sehr schwer in Äther, Petroläther und Benzol. In Pyridin spielend löslich, mit Chloroform oder Eisessig daraus nicht fällbar. Schmelzp. 255° unter Zersetzung. Die wässrige Lösung wird durch Schwefelwasserstoff allmählich, durch Schwefelammonium sofort unter Abscheidung von Eisensulfid zersetzt, die alkoholische Lösung scheidet auf Zusatz von Natriumäthylatlösung bei Zimmertemperatur nach einigen Tagen, beim Sieden sofort Eisen-3-hydroxyd aus. Durch Natriumhydrosulfit findet Reduktion zur Leukoverbindung statt.

Bis-(3, 5-dimethyl-4-carboxyäthylpyrryl-)dimethylaminophenylmethan.²⁾

Mol.-Gewicht: 465,45.

Zusammensetzung: 69,64% C, 7,58% H, 13,75% O, 9,03% N, 12,46% C₂H₅.



Darstellung: Durch Kondensation von 3, 5-Dimethyl-4-pyrrolocarbonsäureester (2 g) mit p-Dimethylaminobenzaldehyd (3 g) in abs. alkoholischer Lösung (20 cem) mittels Kaliumbisulfat (1 g). Nach 1½-stündigem Kochen wird in 300 cem Wasser gegossen, schwach alkalisch gemacht und das braune Öl mehrmals mit Wasser zur Entfernung des überschüssigen Aldehyds ausgekocht. Beim Erkalten erstarrt es und wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1,3.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, unregelmäßig begrenzte Blättchen, die sich an der Luft bald rötlich färben, leicht in warmem Alkohol, Essigester, Benzol, Äther, Aceton, Eisessig und Chloroform, schwer in Wasser löslich. Schmelzp. 204—205°. Löst sich rosa in Alkohol und gibt mit Ehrlichs Reagens eine schwache Rotfärbung, absorbiert im Grün. Nach Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid wird die Färbung bedeutend intensiver, außer dem Streifen im Grün ist noch einer im Blau zu beobachten. Es ist jetzt das Eisenchloriddoppelsalz der Methenbase entstanden.

Chlorhydrat des Bis-(3, 5-dimethyl-4-carboxyäthylpyrryl-)dimethylaminophenylcarbinol-Eisenchloridkomplexsalz.²⁾

Mol.-Gewicht: 662,12.

Zusammensetzung: 48,96% C, 5,18% H, 9,66 % O, 6,35% N, 21,42% Cl, 8,43% Fe.



Darstellung: 3 g Bis-(3, 5-Dimethyl-4-carboxyäthylpyrryl-)p-dimethylaminophenylmethan werden in 30 cem Alkohol gelöst und die Lösung mit 150 cem einer 10 proz. Eisenchloridlösung im Wasserbade erwärmt. Nach einer halben Stunde setzt sich ein amorphes Harz ab, nach einigem Reiben mit einem Glasstabe krystallisiert dann reichlich Substanz in haarfeinen Nadeln (5 g).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Im feuchten Zustand spielend in Wasser löslich, nach dem Trocknen etwas schwerer, in Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig mit violetter Farbe löslich. Sehr hygroskopisch. Wird beim Umkrystallisieren aus Essigester unter Abspaltung des Eisenchlorids zerlegt. Wird durch Hydrosulfit zur Leukoverbindung reduziert.

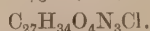
¹⁾ H. Fischer u. V. Luckmann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **115**, 84 [1921].

²⁾ H. Fischer u. V. Luckmann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **115**, 86 [1921].

Chlorhydrat des Bis-(3, 5-dimethyl-4-carboxyäthylpyrryl-)dimethylaminophenylmethen.¹⁾

Mol.-Gewicht: 499,90.

Zusammensetzung: 64,84% C, 6,85% H, 12,80% O, 8,41% N, 7,09% Cl.



Darstellung: Aus dem Eisenchloriddoppelsalz beim Umkrystallisieren aus Essigester.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Grüne Krystallwürfel, sehr schwer in Benzol, Äther und Petroläther, leicht in Wasser und Alkohol löslich. Wird aus der wässrigen Lösung durch Kochsalz gefällt, gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid wieder das Doppelsalz. Sehr hygroskopisch.

B. Substitution in $\beta\beta'$ Stellung.

Bis-(2, 5-dimethylpyrryl-4-)methen.²⁾



Darstellung: Aus den Salzen durch Natronlauge. Das Chlorhydrat entsteht durch Kondensation von 2 g des 2, 5-Dimethylpyrrol-4-aldehyds und 2 g 2, 5-Dimethylpyrrol beim Lösen in 5 ccm konz. Salzsäure, wobei unter lebhafter Erwärmung Dunkelbraunfärbung eintritt. Darauf wird 1 Minute auf dem Wasserbade erwärmt, dann erstarrt bei Eiskühlung die ganze Masse zu einem Brei orangeroter, feiner Nadeln (2,6 g). Aus der Mutterlauge wird mit 5 Tropfen 70proz. Überchlorsäure noch 0,4 g Perchlorat gefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe, amorphe Flocken oder kurze, dicke Stäbchen aus Chloroform und Äther; in Alkohol, Chloroform, Aceton und Pyridin leicht, in Äther und Wasser schwer löslich. Die Base ist unschmelzbar.

Chlorhydrat $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$. Orangerote Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Äther, sintert bei 250° und verkohlt bei hoher Temperatur.

Sulfat $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$. Orangerote Nadeln mit braunem Oberflächenglanz, in Wasser und Alkohol etwas schwerer löslich als das Chlorhydrat.

Perchlorat $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$. Orangerote feinere Nadeln aus heißem Wasser (1 : 40) umkrystallisiert, in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Phosphat. Lange, gelbe Nadeln.

Bis-(3, 5-dimethylpyrryl-4-)methan.³⁾

Mol.-Gewicht: 202,16 (nach der Siedepunktserhöhungsmethode in abs. Alkohol).

Zusammensetzung: 77,17% C, 8,97% H, 13,86% N.



Darstellung: 10 g Bis-(3, 5-Dimethyl-2-acetylpyrryl-)methan werden 2 Stunden lang mit einem Gemisch von 100 ccm Jodwasserstoffsäure (1,96) und 200 ccm Eisessig im siedenden Wasserbade unter häufigem Umschütteln erhitzt, wonach alles in Lösung gegangen ist. Durch Zusatz von Jodphosphonium wird entfärbt und im Vakuum abdestilliert, der Rückstand sodaalkalisch gemacht, durch Zusatz von Äther oder Alkohol eine glatte Lösung erzielt und mit Wasserdampf etwas entstandenes 3, 5-Dimethylpyrrol abgetrieben. Der Rückstand wird abgesaugt, ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Derbe, farblose Krystalle, unter dem Mikroskop Pyramiden und Prismen, aus wenig 96proz. Alkohol. Ist in Äther, Essigester, Chloroform, Alkohol, Eisessig leicht löslich, etwas schwerer in Benzol, schwer löslich in Petroläther.

¹⁾ H. Fischer u. V. Lückmann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **115**, 86 [1921].

²⁾ O. Piloty, W. Krannich u. H. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2538 [1914].

³⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **83**, 58—60 [1913].

In verdünnter Schwefel- und Salzsäure leicht löslich. Gibt intensive Aldehydreaktion, das Spektrum zeigt einen Streifen im Grün. Oxydiert sich schon an der Luft, man erhält lachs-farbene Krystalle, deren alkoholische Lösung den Urobilinstreifen im Spektrum aufweist. Durch Zusatz von wenig Eisenchlorid schlägt die Farbe der Lösung in Grün um, das Spektrum zeigt jetzt einen Streifen im Rot, der jedoch auf Zusatz von mehr Eisenchlorid verschwindet. Durch Oxydation in schwefelsaurer Lösung mit Bleidioxid tritt Aufspaltung ein.

Schüttelt man eine ätherische Lösung des Pyrrols mit angesäuerter Diazobenzolsulfon-säurelösung, so scheidet sich ein sehr empfindlicher, amorpher, braungelber Azofarbstoff ab. Mit Formaldehyd und wenig konz. Salzsäure tritt in der alkoholischen Lösung Kondensation ein und es scheidet sich ein schwer löslicher Stoff ab, der allmählich rotbraun wird. Kocht man eine Lösung des zweikernigen Pyrrols in Eisessig, so nimmt sie eine intensiv rotbraune Farbe an; das Spektrum zeigt einen starken Urobilinstreifen. Beim Versetzen einer alkoholi-schen Lösung der Substanz mit alkoholischer Zinkacetatlösung tritt nach einiger Zeit grüne Fluoreszenz auf. Erst durch energische Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff tritt Auf-spaltung ein, wobei 3, 5-Di- und 3, 4, 5-Trimethylpyrrol entsteht (Unterschied gegenüber zweikernigen Pyrrolen, die in α -Stellung verknüpft sind).

Pikrat des Bis-(3, 5-dimethylpyrrol-4-)methan.

Mol.-Gewicht: 431,32.

Zusammensetzung: 52,88% C, 4,91% H, 25,97% O, 16,24% N.



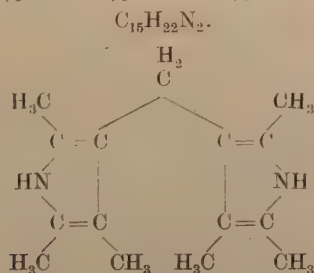
Darstellung: 0,25 g rohes Bis-(3, 5-Dimethylpyrrol-4-)methan werden mit 25 ccm Äther übergossen, die Lösung filtriert und zum Filtrat 15 ccm feuchtätherische Pikrinsäure-lösung (1 : 20) gesetzt. Hierbei setzt sich zunächst ein Teil des Pikrats schmierig ab, dann krystallisiert die Hauptmenge und läßt sich durch Abgießen trennen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbbraune Nadelchen aus heißem Essig-ester (0,5 Pikrat : 18 ccm Ester). Schmelzpt. 125—126°.

Bis-(2, 3, 5-Trimethylpyrrol-)methan.¹⁾

Mol.-Gewicht: 230,28.

Zusammensetzung: 78,20% C, 9,63% H, 12,17% N.

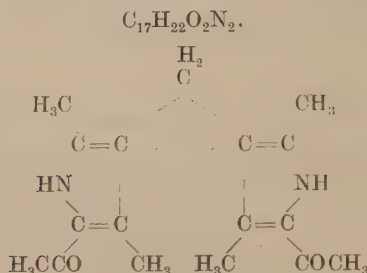


Darstellung: Eine Lösung von 2 g 2, 3, 5-Trimethylpyrrol in 5 ccm Alkohol wird mit 4 ccm 40proz. Formaldehydlösung und 0,5 ccm konz. Salzsäure versetzt und erhitzt, wobei lebhaft Reaktion eintritt. Nach ihrer Beendigung wird in viel alkalisch gemachtes Wasser gegossen, wobei harzige Abscheidung eintritt, die allmählich beim Verreiben mit Wasser fest wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Rohprodukt ist in Methylalkohol, Chloroform und Aceton sehr leicht löslich, in Petroläther dagegen sehr schwer. In Ligroin ist es bei Zimmertemperatur schwer, heiß leichter löslich, beim Erkalten scheidet es sich aus der Lösung in amorphen Flocken wieder ab. Die Eisessiglösung zeigt beim Kochen keine Grünfärbung. Wird durch Eisessig-Jodwasserstoff zu Tetramethylpyrrol reduziert.

¹⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie 83, 65 [1913].

Bis-(3, 5-dimethyl-2-acetylpyrryl-)methan.¹⁾



Darstellung: Bei gelindem Erwärmen von Formaldehyd und 3, 5-Dimethyl-2-acetylpyrrol.

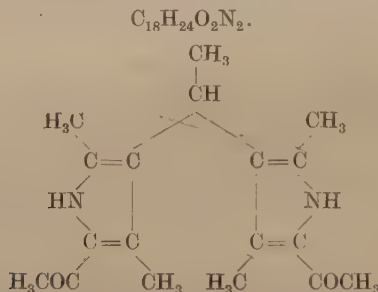
Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbliche Nadelchen aus abs. Alkohol. Schmelzp. 272°, wenig löslich in den meisten organischen Solventien. Gibt beim Kochen mit Eisessig keine Grünfärbung. Die Aldehydreaktion ist bei Zimmertemperatur negativ, beim Kochen positiv; das Spektrum zeigt einen Streifen im Grün. Wird durch Natriummethylat bei 230—235° in Tetramethylpyrrol überführt²⁾.

Wird durch Eisessig-Jodwasserstoff zunächst nur unter Abspaltung der Acetyle in Bis (3, 5-Dimethylpyrryl-4)methan überführt²⁾.

Bis-(3, 5-dimethyl-2-acetylpyrryl-)methylnmethan.³⁾

Mol.-Gewicht: 300,30.

Zusammensetzung: 71,96% C, 8,05% H, 10,66% O, 9,33% N.



Darstellung: Zu einer Lösung von 10,7 g 3, 5-Dimethyl-2-acetylpyrrol in 50 cem Alkohol werden 7 cem einer 40proz. Acetaldehydlösung und 1 cem konz. Salzsäure gegeben und solange im Sieden erhalten, bis die Reaktion beendet ist, was am Nachlassen des Siedens bemerkbar wird. Nach dem Erkalten tritt beim Reiben oder Impfen Krystallisation ein, die durch Stehen im Eis vervollständigt wird. Man saugt ab (4,2 g reines Produkt) und dampft die Mutterlauge im Vakuum auf die Hälfte ein, wodurch noch 2,2 g gewonnen werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, rhombische Krystalle, die bei längerem Stehen in wetzsteinartige Gebilde übergehen. Schmelzp. 253°. Beim Kochen mit Eisessig nimmt die Lösung keine grüne Farbe an. Die Reaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd tritt erst beim Erhitzen ein, das Spektrum zeigt einen Streifen im Grün. Durch Natriummethylat bei 230° wird der Stoff in 2, 3, 4, 5-Tetramethylpyrrol überführt, Eisessig-Jodwasserstoff spaltet schon im Wasserbade, wobei 3, 5-Dimethylpyrrol entsteht.

¹⁾ U. Colacicchi, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **20**, II, 312; Chem. Centralbl. **1912**, I, 143.

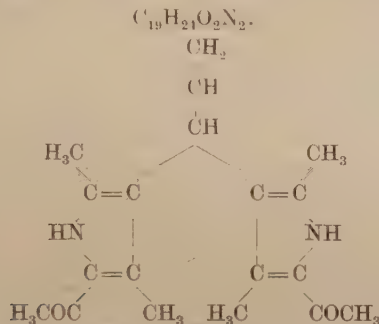
²⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **83**, 58—62 [1913]; **87**, 255 [1913]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2019 [1914].

³⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **83**, 63 [1913].

Bis-(3, 5-Dimethyl-2-acetylpyrrol-)vinylmethan.¹⁾

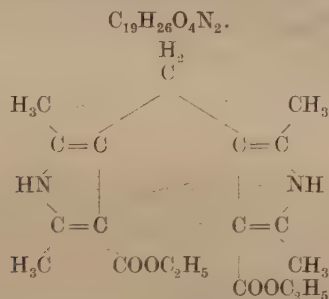
Mol.-Gewicht: 312,31.

Zusammensetzung: 73,04% C, 7,75% H, 10,24% O, 8,97% N.



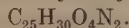
Darstellung: 8,1 g 3, 5-Dimethyl-2-acetylpyrrol und 6 cem einer 33 proz. alkoholischen Acroleinlösung werden in 50 cem Alkohol gelöst und die siedende Lösung mit 2 cem konz. Salzsäure versetzt. Bei vorsichtigem Zusatz von Wasser scheidet sich das Kondensationsprodukt ab. Ausbeute 1,6 g.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbliches, mikrokristallinisches Pulver aus viel verdünntem Alkohol. Die Aldehydreaktion ist bei Zimmertemperatur negativ, beim Erhitzen wird sie positiv; im Spektrum ist ein breiter Streifen im Grün zu sehen. In Eisessig ist die Substanz leicht löslich, die Lösung nimmt beim Kochen eine bläulichrote Farbe an. Eine Lösung in Eisessig oder in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz eines Körnchens Natriumnitrit intensiv rot.

Bis-(2, 5-Dimethyl-4-carbäthoxypyrryl-)methan.²⁾

Darstellung: Eine Lösung von 4,2 g 2, 5-Dimethylpyrrol-4-carbonsäureester in 20 cem Alkohol wird nach Zusatz von 2,5 cem 40 proz. Formaldehydlösung und 0,5 cem konz. Salzsäure aufgekocht. Beim Erkalten kristallisiert das Kondensationsprodukt aus; es wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Ausbeute 2,85 g.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes Krystallpulver, das aus kleinen Knollen besteht (unter dem Mikroskop beobachtet). In Chloroform, Essigester, Alkohol und Aceton schwer, in Eisessig leichter, in Wasser nicht löslich. Schmelzp. 231—232° bei vorherigem Sintern. Die Aldehydreaktion wird beim Kochen positiv. Die Eisessiglösung nimmt beim Kochen eine rötliche Farbe an.

Bis-(2, 5-Dimethyl-4-carboxyäthylpyrryl-)phenylmethan.³⁾

Darstellung: 5 g 2, 5-Dimethylpyrrol-4-carbonsäureester werden mit 6 g Benzaldehyd unter Zusatz von 0,1—0,2 g Kaliumbisulfat auf 120° im Ölbad erhitzt. Die Schmelze er-

¹⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 267 [1913].

²⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 259 [1913].

³⁾ Fr. Feist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1651—1652 [1902].

starrt noch in der Hitze zu einer weißen Masse. Der überschüssige Aldehyd wird mit Wasserdämpfen abgetrieben, der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende Blättchen vom Schmelzp. 228°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in warmem Alkohol und Chloroform.

p-Nitroderivat $C_{25}H_{29}O_6N_3$. Mit Hilfe von p-Nitrobenzaldehyd hergestellt. Gelbgrüne Nadelchen aus Alkohol. Schmelzp. 275,5°.

m-Nitroderivat $C_{25}H_{29}O_6N_3$. Schmelzp. 214°.

Bis-(2,5-dimethyl-4-carboxyäthyl-pyrryl)-p-oxy-m-methoxyphenylmethan $C_{28}H_{32}O_4N_2$. Mit Hilfe von Vanillin hergestellt. Krystallinisches, rotbraunes Pulver aus 50 proz. Alkohol. Schmelzp. 216°.

Bis-(2,5-dimethyl-4-carboxyäthyl-pyrryl)-o-oxyphenylmethan $C_{25}H_{30}O_5N_2$. Mit Hilfe von Salicylaldehyd hergestellt. Weißes Pulver. Schmelzp. 212°. Sehr empfindlich gegen den Luftsauerstoff; die wässrige Lösung färbt sich beim Erhitzen mit Eisenchlorid tiefrot.

Bis(2,5-dimethyl-4-carboxyäthyl-pyrryl)-methylendioxyphenylmethan $C_{26}H_{30}O_6N_2$. Mit Hilfe von Piperonal hergestellt. Kleine Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 110°.

Bis(2,5-dimethyl-4-carboxyäthyl-pyrryl)-styrylmethan $C_{27}H_{32}O_4N_2$. Mit Hilfe von Zimtaldehyd hergestellt. Weiße Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp. 243°.

Bis-(2,5-dimethyl-4-carboxyäthylpyrryl)-p-methoxyphenylmethan¹⁾.

Mol.-Gewicht: 452,41.

Zusammensetzung: 68,99% C, 7,13% H, 17,68% O, 6,20% N.



Darstellung: 2 g 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxypyrryl werden mit 2 g Anisaldehyd in 35 ccm Alkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt und in die heiße Lösung 1 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Die tiefdunkelrote Lösung wird sofort in 200 ccm Wasser gegossen und mit Natronlauge schwach alkalisiert. Nach Verlauf einiger Stunden krystallisiert das Kondensationsprodukt aus und wird zweimal aus Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Körnig-krystallinischer, farbloser Stoff, fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in Äther und Benzol, schwer löslich in Petroläther. Schmelzp. 199—200°. Beständig gegenüber dem Luftsauerstoff.

Bis-(2,5-dimethyl-4-carbäthoxypyrryl)-dimethylaminophenylmethan.²⁾³⁾

Mol.-Gewicht: 465,45.

Zusammensetzung: 69,63% C, 7,58% H, 13,75% O, 9,03% N.



Darstellung: 2,0 g 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxypyrryl und 3 g p-Dimethylaminobenzaldehyd werden in 15 ccm Alkohol gelöst und heiß mit 1 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Die violette Flüssigkeit wird in 300 ccm Wasser eingetragen, der bald auskrystallisierende überschüssige Aldehyd wird abgesaugt und das Filtrat mit Natronlauge alkalisch gemacht. Das hierbei ausfallende braune harzige Produkt wird mit Wasser ausgekocht und aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Ausbeute 1,5 g.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Krystalle, mäßig leicht in Alkohol, sehr schwer in Wasser, Äther, Benzol und Petroläther löslich. Schmelzp. 239—240°. Ist gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich, wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid zu einem in Chloroform löslichen, intensiv färbenden Stoff oxydiert, der ein salzsaures Salz vorstellt. Wird ein Überschuß von Eisenchlorid angewendet, so kann ein in Wasser sehr leicht lösliches Eisenchloridkomplexsalz erhalten werden $C_{27}H_{34}O_4N_3Cl \cdot FeCl_3$, das aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert werden kann.

¹⁾ H. Fischer u. Fr. Meyer-Betz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 255 [1911].

²⁾ H. Fischer u. Fr. Meyer-Betz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 256 [1911].

³⁾ H. Fischer u. V. Luckmann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **115**, 89 [1921].

Bis-(2, 5-dimethyl-4-carboxyäthylpyrrol-)dimethylaminophenyl-methenhydrochlorid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 499,90.

Zusammensetzung: 64,84% C, 6,85% H, 12,80% O, 8,41% N, 7,09% Cl.



Darstellung: Durch Oxydation des Bis-(2, 5-Dimethyl-4-carboxyäthylpyrrol-) dimethylaminophenyl-methans in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelrote, im auffallenden Lichte grün-schimmernde, metallisch glänzende Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Wasser. Besitzt intensive Färbekraft. Verbindet sich mit Eisenchlorid zu einem komplexen Salz²⁾. Wird durch Zinkstaub zur Leukobase reduziert.

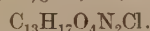
Eisenchloriddoppelsalz $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}_4\text{Fe}^2$) kann direkt aus dem Dipyrrol-phenylmethan-derivat in alkoholischer Lösung durch Zusatz wässriger Eisenchloridlösung erhalten werden. Rote Krystalle, beim Reiben grün bis braun, unter dem Mikroskop kleine, braune Prismen. Sehr leicht in Wasser löslich, wird durch Kochsalz amorph gefällt, ist leicht löslich in Aceton, in der Hitze auch in Essigester, Eisessig, Alkohol, schwerer in Chloroform, sehr schwer in Benzol, Äther und Petroläther. Aus Eisessig sowie aus Alkohol krystallisiert das Farbstoff-komplexsalz wieder aus. Schmelzp. 228° unter Zersetzung.

C. Substitution in $\alpha\beta$ -Stellung.

Bis-(2, 5-2', 4'-tetramethylpyrrol-4, 5'-)methenperchlorat.³⁾

Mol.-Gewicht: 300,69.

Zusammensetzung: 51,92% C, 5,66% H, 21,29% O, 9,32% N, 11,80% Cl.



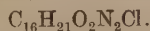
Darstellung: 0,5 g 2, 5-Dimethylpyrrol-4-aldehyd werden mit 0,5 g 2, 4-Dimethylpyrrol mittels 2,5 cem konz. Salzsäure kondensiert, wobei lebhafte Erwärmung und dunkelbraune Färbung auftritt. Noch in der Wärme beginnt die Krystallisation des Chlorhydrats. Die wässrige Lösung derselben wird durch Überchlorsäure gefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, bronzeglänzende Nadeln aus sehr viel kochendem Wasser. Schmelzp. 250° nach Zersetzung.

Bis-(2, 5-2', 4'-tetramethyl-3'-carboxyäthylpyrrol-4, 5'-)methen-chlorhydrat.³⁾

Mol.-Gewicht: 308,73.

Zusammensetzung: 62,22% C, 6,86% H, 10,36% O, 9,08% N, 11,48% Cl.



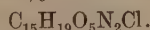
Darstellung: 0,4 g 2, 5-Dimethylpyrrolaldehyd werden mit 0,5 g 2, 4-Dimethylpyrrol-3-carbonsäureester vermischt und mit 2,5 cem konz. Salzsäure übergossen. Unter Dunkel-färbung und Erwärmung tritt Lösung ein, nach kurzem Stehen in Eis erfolgt Krystallisation.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellorangerote Nadeln aus Alkohol, in Wasser schwer löslich. Schmelzp. 182°.

Bis-(2, 5-2', 4'-tetramethyl-3'-acetylpyrrol-4, 5'-)methenperchlorat.⁴⁾

Mol.-Gewicht: 342,71.

Zusammensetzung: 52,55% C, 5,59% H, 23,34% O, 8,18% N, 10,35% Cl.



¹⁾ H. Fischer u. Fr. Meyer-Betz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 256 [1911].

²⁾ H. Fischer u. V. Luckmann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **115**, 89 [1921].

³⁾ O. Piloty, W. Krannich u. H. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2540 bis 2541 [1914].

⁴⁾ O. Piloty, W. Krannich u. H. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2540 [1914].

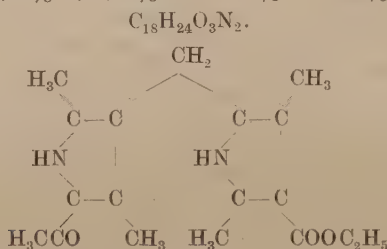
Darstellung: Durch Kondensation von 0,5 g 2, 5-Dimethylpyrrol-4-aldehyd mit 0,5 g 2, 4-Dimethyl-3-acetylpyrrol mittels 2,5 cem konz. Salzsäure. Die wässrige Lösung des entstandenen Chlorhydrats wird mit Überehlersäure gefällt, die beim Reiben in Eis erstarrende Fällung aus viel Wasser umkrystallisiert und mit wenig Alkohol eine sehr leicht lösliche Beimengung entfernt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, dicke, verfilzte, rote Nadeln aus viel Alkohol. Schmelzp. 206°.

3, 5-3', 5'-Tetramethyl-2-acetyl-4'-carboxyäthylpyrrylmethan.¹⁾

Mol.-Gewicht: 316,30.

Zusammensetzung: 68,32% C, 7,65% H, 15,17% O, 8,86% N.



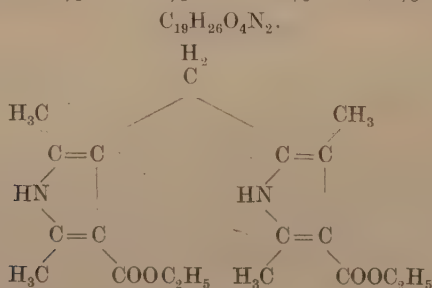
Darstellung: 1,7 g 3, 5-Dimethyl-2-acetylpyrrol und 2,1 g 3, 5-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol in 20 cem Alkohol gelöst, werden mit 1 cem 40proz. Formaldehyd und 1 cem konz. Salzsäure versetzt. Das Kondensationsprodukt krystallisiert beim Animpfen und Reiben aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, fächerförmig vereinigte Nadelchen aus verdünntem Alkohol, in Chloroform und Essigester leicht löslich, nach Zugabe von Petroläther auskrystallisierend. Schönere Krystallisationen erhält man aus Lösungen in Aceton, Alkohol und Eisessig auf Zusatz von Wasser. Die Lösung in Eisessig nimmt beim Kochen eine intensiv gelbe Farbe an. Die Aldehydreaktion ist kalt schwach und wird beim Kochen stark. Bei der Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff dürfte 2, 3, 4-Trimethylpyrrol entstehen.

2, 5-3', 5'-Tetramethyl-3, 4'-dicarbäthoxydipyrrolmethan.²⁾

Mol.-Gewicht: 346,33 (bestimmt durch die Siedepunkterhöhungsmethode in Alkohol).

Zusammensetzung: 65,86% C, 7,57% H, 18,48% O, 8,09% N.



Darstellung: Eine Lösung von 2,1 g 2, 5-Dimethylpyrrol-3-carbonsäureester und 2,1 g 3, 5-Dimethylpyrrol-4-carbonsäureester in 25 cem Alkohol wird mit 2,5 cem 40proz. Formaldehyd und 0,5 cem konz. Salzsäure versetzt und kurz aufgeköcht. Nach Beendigung der Reaktion und Erkalten gießt man in Wasser und macht schwach alkalisch, wobei das ausgeschiedene Harz allmählich fest wird. Ausbeute 4,2 g.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwach gelb gefärbte, wetzsteinartige Krystalle aus verdünntem Alkohol. In Chloroform, Essigester, Aceton und Eisessig leicht, in Ligroin schwer löslich. Farblose Nadeln aus Aceton auf Zusatz von Wasser. Schmelz-

¹⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 260 [1913].

²⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 258 [1913].

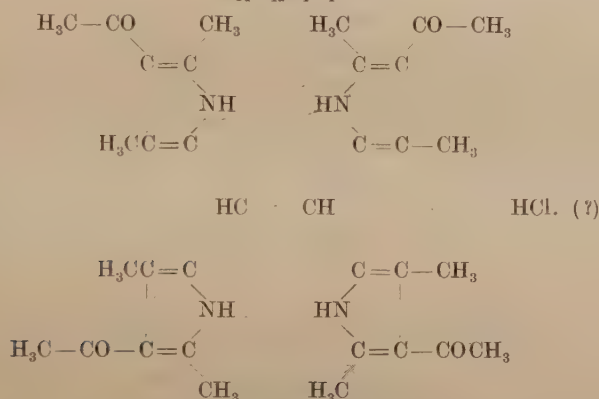
punkt 178—179° unter vorhergehendem Sintern. Die Aldehydreaktion wird erst beim Kochen positiv, spektroskopisch sind der Aldehyd- und der Urobilinstreifen zu sehen. Die Lösung in Eisessig wird beim Kochen intensiv gelb und nach einigen Stunden grünlichgelb.

III. Vierkerniges Pyrrolderivat.

Tetra-(3, 5-dimethyl-4-acetyl-pyrryl-)äthan.¹⁾

Mol.-Gewicht: 608,86.

Zusammensetzung: 67,01% C, 7,45% H, 10,51% O, 9,20% N, 5,82% Cl.



Darstellung: Eine Lösung von 2 g 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol in 5 cem Alkohol wird mit der abgekühlten Lösung von 0,5 g Glyoxal in 10 cem Alkohol gemischt. Nach Zugabe von 10 Tropfen konz. Salzsäure erwärmt sich das Gemisch von selbst und gerät ins Sieden. Die Reaktion wird durch zweiminutenlanges Kochen beendet (kocht man kürzere Zeit, so entsteht ein bei 185° sich zersetzendes chlorreicheres Produkt). Die Krystallisation beginnt schon in der Hitze und wird durch halbstündiges Stehen bei Zimmertemperatur vollständig.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, derbe Prismen, läßt sich aus Pyridin umkrystallisieren, wodurch aber Veränderung eintritt. Färbt sich bei 210° dunkel, bei 225° erfolgt totale Zersetzung. Bei der Oxydation erhält man nur das „Urobilin“-Spektrum. Beim Erhitzen mit Eisessig und krystallisiertem Natriumacetat erhält man einen chlorfreien Stoff $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_4$, in Eisessig löslich, durch Äther fällbar. Derbe Prismen. Schmelzp. 268°. Außerordentlich hygroskopisch und gegen Licht stark empfindlich. Geht beim Behandeln mit Salzsäure-Eisessig in das bei 185° sich zersetzende Kondensationsprodukt über. Wird durch Eisessig-Jodwasserstoff zu einem in schönen Blättchen krystallisierenden zweikernigen Pyrrolderivat reduziert, das bei 296—297° schmilzt und dem Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol isomer ist ($\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$).

IV. Monopyrryl-triphenylmethanderivate.

3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrryltriphenylmethan.²⁾

Mol.-Gewicht: 379,35.

Zusammensetzung: 85,46% C, 6,64% H, 4,21% O, 3,69% N.



¹⁾ H. Fischer u. K. Eismayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2021, 2026, 3274 [1914].

²⁾ H. Fischer u. V. Luckmann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **115**, 90—92 [1921].

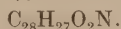
Darstellung: 2,6 g Triphenylcarbinol und 1,4 g 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol werden in 10 cem Eisessig gelöst und die Lösung $\frac{1}{2}$ Stunde im Sieden erhalten. Beim Erkalten findet Krystallisation statt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine Krystallnadeln in Büscheln aus heißem Eisessig. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, in der Wärme auch in Alkohol, Essigester, Aceton, sehr schwer in Wasser, Äther, Petroläther. Schmelzp. 156°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, wobei Abspaltung des Pyrrolkerns eintritt. Wird durch Eisessig-Jodwasserstoff zum Triphenylmethan reduziert.

3, 5-Dimethyl-4-carboxyäthylpyrryltriphenylmethan.¹⁾

Mol.-Gewicht: 409,37.

Zusammensetzung: 82,11% C, 6,65% H, 7,83% O, 3,42% N.



Darstellung: Bei halbstündigem Erhitzen einer Lösung von 2,6 g Triphenylcarbinol und 1,7 g 3, 5-Dimethylpyrrol-4-carbonsäureester in 30 cem Eisessig.

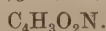
Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen, in Chloroform und Aceton, in Benzol, Alkohol, Eisessig in der Wärme, schwerer in Essigester, sehr schwer in Wasser, Äther und Petroläther löslich. Schmelzp. 170°. Wird erst beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure gespalten, durch siedenden Eisessig-Jodwasserstoff zu Triphenylmethan reduziert.

Derivate der Maleinsäure.

Maleinimid.²⁾

Mol.-Gewicht: 97,05.

Zusammensetzung: 49,48% C, 3,12% H, 32,97% O, 14,43% N.



Darstellung: Durch Oxydation von Pyrrol in schwefelsaurer Lösung durch Chromsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Krystalle aus Essigester, dünne glänzende Blättchen durch Sublimation, löslich in Äther, Alkohol, Benzol, unlöslich in Petroläther. Schmilzt bei 93°. Die Dämpfe besitzen beißenden Geschmack und reizende Wirkung. Durch Bromwasser am Licht bildet sich Dibrommaleinimid. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein Niederschlag, der aus siedendem Wasser in farblosen Blättchen erhalten wird.

Methylmaleinimid (Citraconsäureimid).³⁾

Mol.-Gewicht: 111,165.

Zusammensetzung: 53,99% C, 4,53% H, 28,87% O, 12,61% N.



Darstellung: 2, 4-Dimethylpyrrol wird in schwefelsaurer Lösung durch Chromsäure oxydiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadelförmige Prismen aus Petroläther, sublimierbar; schmilzt bei 109—110°. Leicht in Wasser, wenig löslich in Äther. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht eine unlösliche Verbindung⁴⁾.

¹⁾ H. Fischer u. V. Luckmann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **115**, 90—92 [1921].

²⁾ G. Plancher u. F. Cattadori, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **13**, I, 489; Chem. Centralbl. **1904**, II, 305.

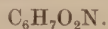
³⁾ G. Plancher u. F. Cattadori, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **12**, I, 10; Chem. Centralbl. **1903**, I, 838.

⁴⁾ O. Piloty, Liebigs Annalen d. Chemie **377**, 339 [1910].

Dimethylmaleinimid (Pyrocinchonsäureimid).¹⁾

Mol.-Gewicht: 125,1.

Zusammensetzung: 57,58% C, 5,64% H, 25,58% O, 11,19% N.



Darstellung: 2, 3, 4-Trimethylpyrrol wird in schwefelsaurer Lösung mittels Bleidioxyd oxydiert. Durch Hydrolyse des Monoxims beim Kochen mit 10proz. Schwefelsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Derbe Prismen aus Wasser und Alkohol, in Äther löslich. Schmelzp. 119—120°.

Oxim des Dimethylmaleinimids.²⁾

Mol.-Gewicht: 140,11.

Zusammensetzung: 51,41% C, 5,75% H, 22,84% O, 20,00% N.



Darstellung: In die Lösung des 2, 3, 4-Trimethylpyrrols in 25proz. Schwefelsäure wird konz. Natriumnitritlösung eingetragen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Tonnenartige Gebilde, sintert bei 260° ohne zu schmelzen, färbt sich bei 200° braun.

Methyläthylmaleinsäureimid (Bd. VI, S. 259; Bd. IX, S. 379, 405).



Bildung: Bei der Oxydation des 3-Methyl-4-äthyl-³⁾, des Hämo-⁴⁾, Krypto-⁵⁾ und Phyllopyrrols⁶⁾, aus Phyllo-, Pyrro- und Rhodoporphyrin, sowie aus Phytochlorin⁷⁾, aus Mesohämin, Mesoporphyrin und Mesoporphyrinogen⁸⁾, aus Hämoporphyrin⁹⁾, aus Mesobilirubin und Mesobilirubinogen¹⁰⁾, aus Bilirubinsäure¹¹⁾ durch Oxydation in schwefelsaurer Lösung durch Chromtrioxyd oder Bleidioxyd, aus seinen Oximen durch Hydrolyse.

Physiologisches Verhalten: Bewirkt tiefe allgemeine Narkose¹²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert rhombisch, der Winkel der Fläche (011) zu (010) beträgt 44° 57'. Sublimiert in rechtwinklig knieförmigen Zwillingskryställchen, deren Zwillingsgrenze unter 45° gegen die Begrenzungskanten verläuft. [Steinmetz¹³⁾.]

¹⁾ H. Fischer u. A. Hahn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **84**, 259 [1913].

²⁾ H. Fischer u. A. Hahn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **84**, 258 [1913].

³⁾ O. Piloty u. J. Stock, Liebigs Annalen d. Chemie **392**, 235, 238, 240 [1912]; H. Fischer u. K. Eismayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1826 [1914].

⁴⁾ W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2953 [1902]; Liebigs Annalen d. Chemie **346**, 1 [1905/6]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **55**, 526 [1908].

⁵⁾ L. Knorr u. K. Hess, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 2764 [1911]; H. Fischer u. E. Bartholomäus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 469, 1982 [1912]; R. Willstätter u. Y. Asahina, Liebigs Annalen d. Chemie **385**, 208 [1911].

⁶⁾ H. Fischer u. H. Röse, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 404 [1912].

⁷⁾ R. Willstätter u. Y. Asahina, Liebigs Annalen d. Chemie **373**, 227 [1910].

⁸⁾ H. Fischer u. H. Röse, Zeitschr. f. physiol. Chemie **88**, 17 [1913]; H. Fischer u. F. Meyer-Betz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 103 [1912]; H. Fischer u. E. Bartholomäus u. H. Röse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 514 [1913]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **84**, 275 [1913]; W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 1935 [1912].

⁹⁾ R. Willstätter u. M. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 484 [1913].

¹⁰⁾ H. Fischer u. H. Röse, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 391 [1912].

¹¹⁾ H. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 1583 [1912].

¹²⁾ F. Meyer-Betz, Deutsch. Archiv f. klin. Med. **112**, 476 [1914].

¹³⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **98**, 84 [1916].

Methyläthylmaleinsäureanhydrid (Bd. VI, S. 265).¹⁾

Mol.-Gewicht: 140,1 (kryoskopisch mit Benzol als Lösungsmittel bestimmt).

Zusammensetzung: 59,98% C, 5,76% H, 34,26% O.



Darstellung: Durch Verseifung des Methyläthylmaleinimids durch Barytwasser, bei der trocknen Destillation der Hämatinsäure $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$.

Synthese: An Äthylacetessigester wird Blausäure angelagert, das Oxynitril verseift und die erhaltene Methyläthyläpfelsäure der trocknen Destillation unterworfen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die einen an Juchtenleder erinnernden Geruch besitzt, in organischen Solventien leicht, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. Siedep. $_{732\text{ mm}} = 232^\circ$. $d_{15} = 1.31$. Elektrische Leitfähigkeit $K = 0,0094$. Gibt bei der Reduktion in saurer Lösung Methyläthylbernsteinsäure. Liefert mit alkoholischem Ammoniak bei 120° Methyläthylmaleinimid.

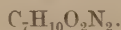
Calciumsalz $\text{C}_7\text{H}_5\text{CaO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ scheidet sich beim Erhitzen der mit Ammoniak neutralisierten Lösung des Anhydrids, die mit Chlorecalcium versetzt wurde, in Form fettglänzender Blättchen ab.

Bariumsalz $\text{C}_7\text{H}_5\text{BaO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ verhält sich wie das Calciumsalz.

Silbersalz $\text{C}_7\text{H}_5\text{Ag}_2\text{O}_4$. Weißer, amorpher Niederschlag, in Wasser kaum löslich.

Dimethylester $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$. Fast farblose Flüssigkeit. Siedep. 235° .

1. Oxim des Methyläthylmaleinimids (Bd. VI, S. 259).²⁾



Darstellung: Das Oxim vom Schmelzp. 201° [205° ³⁾] bildet sich nicht aus Hämo-, sondern aus einem Gemisch von Hämo- und Kryptopyrrol. Beim Eintragen der konz. Natriumnitritlösung entsteht eine dunkle Färbung, dann fallen rötlichgelbe Krystalle aus, die aus heißem Wasser wiederholt umkrystallisiert werden. Als Nebenprodukt entsteht Methyläthylmaleinimid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbe, derbe Säulen mit rechteckiger Grundfläche. Durch Hydrolyse entsteht Methyläthylmaleinimid²⁾.

2. Oxim des Methyläthylmaleinimids.⁴⁾

Darstellung: In die Lösung des Hämopyrrols (Schmelzp. $16-17^\circ$) in 20 proz. Schwefelsäure wird eine konz. Lösung von Natriumnitrit eingetragen bis eine reichliche Ausscheidung ziegelfarbiger Krystalle eingetreten ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: In kaltem Wasser sehr schwer, in kaltem Alkohol sehr leicht löslich, krystallisiert aus heißem Wasser in hellgelben, zugespitzten Prismen, rhombischen Tafeln und breiten Blättern von Perlmutterglanz; Schmelzp. $221-222^\circ$. Durch Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren entsteht Methyläthylmaleinimid⁵⁾.

3. Oxim des Methyläthylmaleinimids.⁵⁾

Darstellung: Aus 3-Methyl-4-äthylpyrrol, in 20 proz. Schwefelsäure gelöst, beim Eintragen einer konz. Lösung von Natriumnitrit. Es fällt ein rotes Öl aus, das, in Eis gestellt, krystallinisch erstarrt. Von Äther wird das farblose Oxim aufgenommen, das rote Nebenprodukt bleibt zurück.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nahezu farblose, sehr dünne, längliche, an den Ecken eingekerbte Blättchen aus heißem Wasser, in Alkohol leicht, in Äther ziemlich leicht, in Wasser schwerer löslich. Schmilzt bei $197-198^\circ$ ohne Zersetzung. Ist nicht identisch mit dem aus Hämo- oder mit dem aus Kryptopyrrol erhältlichen Oxim.

¹⁾ W. Küster, Liebigs Annalen d. Chemie **345**, 10 [1905].

²⁾ R. Willstätter u. Y. Asahina, Liebigs Annalen d. Chemie **385**, 211 [1911].

³⁾ O. Piloty u. J. Stock, Liebigs Annalen d. Chemie **392**, 242 [1912].

⁴⁾ R. Willstätter u. Y. Asahina, Liebigs Annalen d. Chemie **385**, 206 [1911].

⁵⁾ O. Piloty u. J. Stock, Liebigs Annalen d. Chemie **392**, 238 [1912].

4. Oxim des Methyläthylmaleinimids.^{1) 2)}

Darstellung: Analog der des 3'-Oxims aus Kryptopyrrol, wobei kein rotes Nebenprodukt entsteht. Aus Hämopyrrol aus Chlorophyll³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schlanke, prismatische Nadeln aus heißem Wasser. Schmelzp. 215° (201°)⁴⁾.

Rotes Produkt aus Hämopyrrol.⁵⁾

Darstellung: Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die schwefelsaure Lösung des Hämopyrrols. Auch aus 3-Methyl-4-äthylpyrrol bildet sich ein rotgefärbter Stoff.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Winzig kleine, hochrote Würfel und Oktaeder aus Alkohol, sintert gegen 220° und verpufft bei 221°.

Methylpropylmaleinimid.⁶⁾

Mol.-Gewicht: 153,14.

Zusammensetzung: 62,71% C, 7,24% H, 20,90% O, 9,15% N.



Darstellung: Aus Methylpropylmaleinanhydrid durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, zentimeterlange, seideglänzende Nadeln, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester, Petroläther und Benzol, schwer in kaltem, leichter in heißem und ammoniakhaltigem Wasser löslich. Schmilzt bei 56—57°. Der Geruch erinnert an Jodoform.

Methylpropylmaleinsäureanhydrid.⁶⁾

Mol.-Gewicht: 154,12 (bestimmt nach der Siedepunkterhöhungsmethode mit Äther).

Zusammensetzung: 62,32% C, 6,53% H, 31,15% O.



Darstellung: An Propylacetessigester wird Blausäure angelagert, das entstandene Oxynitril verseift und aus der Methylpropyläpfelsäure durch trockne Destillation Wasser abgespalten. Die Reinigung erfolgt über das Bariumsalz.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ölige, das Licht brechende Flüssigkeit von ausgesprochenem, an Kadeöl erinnernden Geruch. Siedep. $_{760\text{ mm}} = 241\text{—}242^\circ$ (korr.). $d_{15} = 1,098$. Elektrische Leitfähigkeit $K = 0,0073$.

Bariumsalz $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{BaO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Fällt aus der mit Ammoniak neutralisierten Lösung des Anhydrids nach Zusatz von Bariumchlorid beim Erhitzen aus und ist beim Erkalten äußerst schwer wieder löslich. Perlmutterglänzende Blättchen. Das Calcium- und das Strontiumsalz haben gleiche Krystallform und zeigen ein analoges Verhalten.

Kupfersalz $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cu}$. Hellblauer, voluminöser Niederschlag beim starken Kochen seiner bei Zimmertemperatur hergestellten Lösung ausfallend.

Silbersalz $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ag}_2$. Weißer, voluminöser Niederschlag, gegen Belichtung ziemlich unempfindlich.

Äthylester $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Aus dem Silbersalz mittels Jodäthyl. Gelbe, ölige Flüssigkeit mit süßlichem, schwach anisartigem Geruch, in Wasser ein wenig löslich. Zersetzt sich bei 190°.

Ammoniaklagerungsprodukt $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$, 2NH_3 , aus der ätherischen Lösung beim Einleiten von Ammoniak gallertartig ausfallend. Getrocknet eine weiße, undeutlich krystallinische Masse, in Wasser leicht löslich⁷⁾.

¹⁾ O. Piloty u. J. Stock, Liebigs Annalen d. Chemie **392**, 240 [1912].

²⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 1982 [1912].

³⁾ R. Willstätter u. Y. Asahina, Liebigs Annalen d. Chemie **385**, 224 [1911].

⁴⁾ L. Knorr u. K. Hess, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 2766 [1911].

⁵⁾ O. Piloty u. J. Stock, Liebigs Annalen d. Chemie **392**, 234, 238 [1912].

⁶⁾ W. Küster, Liebigs Annalen d. Chemie **346**, 19 [1905].

⁷⁾ W. Küster, Liebigs Annalen d. Chemie **346**, 8 [1905/6].

Diäthylmaleinsäureimid (Xeronimid).¹⁾

Mol.-Gewicht: 153,14.

Zusammensetzung: 62,71% C, 7,24% H, 20,90% O, 9,15% N.



Darstellung: Durch Erhitzen der Xeronsäure mit alkoholischem Ammoniak auf 130°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Durchsichtiger Sirup, nach Wacholder riechend.

Diäthylmaleinsäureanhydrid (Xeronsäure).¹⁾

Mol.-Gewicht: 154,12.

Zusammensetzung: 62,32% C, 6,53% H, 31,15% O.



Darstellung: 50 g Citraconsäure werden 3—4 Stunden lang auf 200° erhitzt, dann wird destilliert und die zwischen 230° und 250° übergehenden Anteile mit Wasserdämpfen destilliert. Die Reinigung erfolgt über das Bariumsalz, das sich beim Erhitzen seiner bei Zimmertemperatur bereiteten Lösung abscheidet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbes Öl von juchtenlederartigem Geruch; in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol sehr leicht, in heißem Wasser etwas löslich. Die wässrige Lösung reagiert sauer. Siedep. 239—240°.

Methylisopropylmaleinimid.²⁾



Darstellung: Aus Methylisopropylmaleinimid beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130°. Die Ausbeuten betragen nur 20%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwach gelb gefärbte, strahlige Krystallmasse, schmilzt bei 44—45°, Geruch an Jodoform erinnernd.

Methylisopropylmaleinsäureanhydrid.²⁾

Mol.-Gewicht: 154,12 (bestimmt nach der Siedepunktserhöhungsmethode in Äther),



Darstellung: Aus Isopropylacetessigester analog dem Methylpropylmaleinanhydrid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbe, ölige, lichtbrechende Flüssigkeit, mit an Juchtenleder erinnerndem, etwas stechendem Geruch; leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform, schwer löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung reagiert schwach sauer. Siedep. 240—242°.

Die Salze gleichen denen der n-Propylverbindung.

Imid der dreibasischen Hämatinsäure (Bd. VI, S. 261; Bd. IX, S. 381).



Bildung: Aus Phono- und Isophonopyrrolcarbonsäure durch Einwirkung von Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung über die Oxime³⁾, aus Phyllo-, Pyrro- und Rhodoporphyrin, sowie aus Phytychlorin⁴⁾, aus Meso-⁵⁾ und Kotporphyrin⁷⁾, aus dem Hämatoporphyrindimethyläther⁸⁾, aus Bilirubin- und Xanthobilirubinsäure⁹⁾, aus Carboxylhämatinsäure beim Erhitzen im Vakuum bei 180°¹⁰⁾.

¹⁾ W. Küster, Liebigs Annalen d. Chemie **346**, 16 [1905/6].

²⁾ W. Küster, Liebigs Annalen d. Chemie **346**, 14, 20 [1905/6].

³⁾ O. Piloty, Liebigs Annalen d. Chemie **366**, 263 [1909].

⁴⁾ R. Willstätter u. Y. Asahina, Liebigs Annalen d. Chemie **373**, 227 [1910].

⁵⁾ W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 1945 [1912].

⁶⁾ H. Fischer u. F. Meyer-Betz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 96.

⁷⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **98**, 14 [1916].

⁸⁾ W. Küster u. H. Bauer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **94**, 186 [1915].

⁹⁾ H. Fischer u. H. Röse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 1583 [1912].

¹⁰⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **98**, 78 [1916].

Darstellung: a) Der Monoäthylester des Anhydrids der dreibasischen Hämatinsäure wird in Ammoniak gelöst und die Lösung zur Trockne verdampft, wobei der Monoäthylester des Imids entsteht, der durch Erwärmen mit 10proz. Schwefelsäure verseift wird¹⁾. b) 5 g Hämatoporphyrin werden in einem Gemisch von 500 ccm Wasser und 20 g Schwefelsäure gelöst und in die 55° warme Lösung von 11,7 g Chromtrioxyd in 100 ccm Wasser von gleicher Temperatur eingetragen, wobei sie sich nur auf 61° erwärmt. Dann wird eine Stunde in Wasserbade erhitzt, wonach vollständige Reduktion der Chromsäure eingetreten ist, und nach dem Erkalten erschöpfend ausgeäthert. Ausbeute 3 g fast reine Säure²⁾.

Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure (Bd. VI, S. 267; Bd. IX, S. 387).³⁾

Synthese: Durch Anlagerung von Blausäure an den Acetylglutarsäureester und Verseifung des Oxynitrits entsteht ein Gemisch aus β -Oxypentan- β - γ - ϵ -tricarbonsäuren mit ihren Lactonen, das bei langsamem Erhitzen von 175 bis 181° unter Abspaltung von Wasser in die Hämatinsäure $C_8H_8O_5$ übergeht.

Bildung: Aus dem Lacton der γ -Oxy- β - γ - ϵ -pentantricarbonsäure $C_8H_{10}O_6$ beim Kochen mit starken Laugen oder beim Erhitzen auf 180—195°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bei der Destillation unter stark vermindertem Druck geht das Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure unzersetzt über, unter gewöhnlichem Druck destilliert sie nur zum Teil unzersetzt, ein anderer Teil spaltet Kohlendioxyd ab unter Bildung von Methyläthylmaleinanhydrid, das sich umlagert und unter Aufnahme von Wasser α - β -Dimethylitakonsäure liefert.

Methylester des Anhydrids der dreibasischen Hämatinsäure.⁴⁾

Mol.-Gewicht: 198,125.

Zusammensetzung: 54,53% C, 5,09% H, 40,38% O.



Darstellung: 3 g des Anhydrids der dreibasischen Hämatinsäure werden in 60 ccm abs. Äthers gelöst, der Einwirkung des aus 5 ccm Nitrosomethylurethan entwickelten Diazomethans unterworfen. Der Rückstand der ätherischen Lösung wird zur Entfernung von sauren Bestandteilen mit festem Calciumcarbonat behandelt und dann unter vermindertem Druck destilliert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses Öl, Siedep. $s_{10mm} = 172—174^\circ$. Addiert, in Äther gelöst, 2 Moleküle Ammoniakgas unter Bildung eines bei 110° schmelzenden Produktes $C_9H_{16}O_5N_2$.

Bariumsalz $C_9H_{10}O_5 \cdot Ba$. Aus dem Ester durch Schütteln mit frisch gefälltem Bariumcarbonat. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung findet keine Abscheidung statt. Weißes, krystallisiertes Pulver.

Kupfersalz $C_9H_{10}O_5Cu$. Darstellung analog der des Bariumsalzes. Blaugrünes, krystallisiertes Pulver, schwer in Wasser löslich.

Anil des Esters (Bd. VI, S. 274.)⁴⁾



Schmelzp. 58—59°.

Hämatinsäure o-Toluidid.⁴⁾

Mol.-Gewicht: 273,21.

Zusammensetzung: 65,92% C, 5,53% H, 23,42% O, 5,13% N.



Darstellung: Aus Hämatinsäureanhydrid und o-Toluidin in ätherischer Lösung. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird zur Entfernung des überschüssigen Toluidins mit Wasser-

¹⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 520 [1908].

²⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **61**, 174 [1909].

³⁾ W. Küster u. J. Weller, Zeitschr. f. physiol. Chemie **99**, 229 [1917].

⁴⁾ O. Kusch, Dissertation, Stuttgart 1919.

dämpfen destilliert. Das Reaktionsprodukt löst sich hierbei auf und krystallisiert nach dem Erkalten aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus heißem Wasser, schmilzt bei 120—122°.

Hämatinsäure p-Toluidid.¹⁾



Darstellung: Analog der des o-Toluidins.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus heißem Wasser, schmilzt bei 156°.

Mono- β -Naphthylaminsalz des Hämatinsäurenaphthylids.¹⁾

Mol.-Gewicht: 470,37.

Zusammensetzung: 71,46% C, 5,57% H, 17,01% O, 5,96% N.



Darstellung: Durch Anlagerung von β -Naphthylamin an das Anhydrid der Hämatinsäure beim Kochen der ätherischen Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle, die bei 104° schmelzen.

Hämatinsäure β -Naphthylid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 309,22.

Zusammensetzung: 69,88% C, 4,89% H, 20,70% O, 4,53% N.



Darstellung: Beim Kochen des β -Naphthylaminsalzes des Hämatinsäurenaphthylids mit Wasser.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus heißem Wasser oder Alkohol, schmilzt bei 119°.

Carboxylierte Hämatinsäure.²⁾

Mol.-Gewicht: 227,08.

Zusammensetzung: 47,56% C, 4,00% H, 42,27% O, 6,17% N.



Darstellung: Durch Oxydation von Urinporphyrin mit Chromtrioxyd in schwefelsaurer Lösung bei Zimmertemperatur.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Derbe Prismen aus Aceton auf Zusatz von Äther; in den üblichen Lösungsmitteln außer Aceton schwer löslich. Schmilzt bei 180—183°, nach dem Trocknen bei 100° im Vakuum bei 188° unter Aufschäumen, von 170° ab geringes Sintern. Beim Erhitzen im Ölbad im Vakuum sublimiert von 180° ab das Imid der dreibasischen Hämatinsäure, bei gewöhnlichem Druck wird Methyläthylmaleinimid erhalten.

Methylester der carboxylierten Hämatinsäure.²⁾

Mol.-Gewicht: 241,15.

Zusammensetzung: 49,78% C, 4,60% H, 39,81% O, 5,81% N, 6,22% CH₃.



Darstellung: Bei der Oxydation des Urinporphyrinmethylesters in 50proz. Schwefelsäure durch Bleidioxyd bei Zimmertemperatur oder durch Chromsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: In Äther löslicher Sirup, der durch Erwärmen mit 10proz. Schwefelsäure zur Säure verseift wird.

¹⁾ O. Kusch, Dissertation, Stuttgart 1919.

²⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie 98, 78 [1916].

Lacton der γ -Oxy- β - γ - ϵ -pentantricarbonsäure.¹⁾

Mol.-Gewicht: 202,12 (bestimmt nach der Siedepunktserhöhungsmethode in Aceton).
Zusammensetzung: 47,52% C, 4,99% H, 47,49% O.



Darstellung: Hämatinsäure wird mit 40 proz. Kalilauge 9–10 Stunden in einem Kupferkessel am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten vorsichtig angesäuert, erschöpfend mit Äther extrahiert, der Rückstand der ätherischen Lösung in Wasser gelöst und dieser Lösung unveränderte Hämatinsäure durch Extraktion mit Chloroform entzogen.

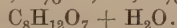
Physikalische und chemische Eigenschaften: Tafeln von quadratischem Umriß aus Wasser, die wahrscheinlich dem monoklinen System angehören (Wülfing). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Essigester, in Petroläther, Benzol und Chloroform fast unlöslich. 100 ccm wasserhaltigen Äthers lösen 0,47 g, auf Zusatz von wasserfreiem Äther tritt Krystallisation ein. Optisch inaktiv. Die sodaalkalische Lösung ist gegen Kaliumpermanganat sehr beständig. Schmelzp. 169°. Im offenen Gefäß erhitzt findet bei 138° unter Braunfärbung ein Gewichtsverlust statt, bei 175° beginnt Kohlendioxydentwicklung, bei 230–235° destilliert Methyläthylmaleinsäureanhydrid über, daneben entsteht die α - β -Dimethylitakonsäure $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$. Wird das Erhitzen des Lactons bei gewöhnlichem Druck nur bei 180–195° vorgenommen, so enthält die Schmelze die Hämatinsäure $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$, unter vermindertem Druck bildet sie sich sehr glatt. Beim Erhitzen des Lactons mit 40 proz. Kalilauge wird ebenfalls Hämatinsäure gebildet, der Bildungsprozeß der letzteren ist also umkehrbar.

Bariumsalz der γ -Oxy- β - γ - ϵ -pentantricarbonsäure $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_7\text{Ba}$ löst sich in kaltem Wasser zu 2,1%, läßt sich aus heißem Wasser umkrystallisieren.

Hydrat der β -Oxy- β - γ - ϵ -Pentantricarbonsäure.²⁾

Mol.-Gewicht: 238,15.

Zusammensetzung: 40,33% C, 5,92% H, 53,75% O.



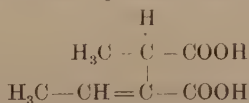
Darstellung: Das Blausäureanlagerungsprodukt an den Acetylglutarsäureester wird durch Erhitzen mit Salzsäure verseift, die Lösung mit Äther extrahiert, der Rückstand des Äthers in Wasser gelöst, die Lösung zur Entfernung von Acetylbuttersäure mit Chloroform und darauf mit Äther ausgezogen. Der Rückstand des Äthers zeigt nach wochenlangem Stehen einige Krystalle, die durch Betupfen mit Äther von der Mutterlauge befreit werden können.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus heißem Wasser und schmilzt bei 108–110°. Die sodaalkalische Lösung ist gegen Kaliumpermanganat ziemlich beständig. Verliert beim Trocknen im Exsiccator kein Wasser, bei 90° bis 20,4%, beim Lösen in Wasser wird das Hydrat der Säure zurückerhalten.

Das **Bariumsalz** löst sich in kaltem Wasser zu etwa 2%, aus der heiß gesättigten Lösung krystallisiert es langsam in feinen Nadeln aus.

Säure $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ (Bd. VI, S. 266).²⁾

α - β -Dimethylitakonsäure.



Bildung: Bei der Destillation des Anhydrids der Hämatinsäure bei 10 mm und einer Badtemperatur von 238–240° oder bei der Destillation des Lactons der γ -Oxy- β - γ - ϵ -pentantricarbonsäure, sowie der β -Oxy- β - γ - ϵ -pentantricarbonsäuren neben unveränderter Hämatinsäure und Methyläthylmaleinanhydrid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dicke, zu Drusen vereinigte Prismen aus Wasser, lanzettförmige, zu sternförmigen Gebilden vereinigte Krystalle aus Alkohol. Schmelz- und Zersetzungspunkt 179–180°. Die sodaalkalische Lösung wird durch Kaliumpermanganat sofort entfärbt. Bei der Destillation unter 5 mm Druck geht die Säure zur Hälfte unverändert über, die andere Hälfte gibt Methyläthylmaleinanhydrid.

¹⁾ W. Küster u. J. Weller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 532 [1914]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **99**, 243 [1917].

²⁾ W. Küster u. J. Weller, Zeitschr. f. physiol. Chemie **99**, 241, 248 [1917].

Nucleoproteide und Nucleinsäuren.

Von

S. J. Thannhauser-München.

Nucleoproteide (Bd. IX, S. 237).

Allgemeines: Die Untersuchungen über die Nucleoproteide der Pflanzen- und Tierwelt sind in den letzten Jahren wenig fortgeschritten. Die Unsicherheit der Zusammensetzung der nach dem jeweils angewandten Verfahren erhaltenen Nucleoproteide macht es wahrscheinlich, daß die verschiedenen Untersucher es nicht mit einheitlichen und gleichen Substanzen zu tun gehabt haben. Auch die nächstliegende Fragestellung, in welcher Weise der Proteinkomplex mit dem Komplex der Nucleotide verknüpft ist, konnte bisher einer experimentellen Lösung nicht zugeführt werden.

Vorkommen: Im Carcinomgewebe der Leber wurde von Adolf Oswald¹⁾ aus der Globulin- und Albuminfraction ein Nucleoprotein erhalten. Dasselbe ist teilweise durch verdünnte CH_3COOH fällbar und gerinnt in neutraler Lösung in der Siedehitze nicht. Im Pankreas des Haies²⁾ findet man ein β -Nucleoprotein, das sowohl Adenin, wie Guanin in Mononucleotidbindung mit einer Pentose enthält. Die Spaltung in das Protein und das Mononucleotid vollzieht sich leicht unter dem Einfluß von 1% NaOH . Nach der Behandlung mit NaOH läßt sich das Mononucleotid weder aus neutralen noch essigsäuren Lösungen fällen.

Untersuchungen³⁾ über die chemische Zusammensetzung der Darmschleimhaut ergaben die Anwesenheit eines Fe-haltigen Nucleoproteins, welches im Mittel 15% N, 0,40% P und 0,75% S enthielt.

α -Nucleoproteine⁴⁾ sind salzartige Verbindungen von Nucleinsäure mit Proteinen von unbestimmter und offenbar sehr wechselnder Zusammensetzung, aus den Geweben durch kaltes Wasser, verdünnte Salzlösungen oder verdünntes Alkali ausziehbar und durch Essigsäure fällbar, besitzen keine Antieigenschaften.

β -Nucleoproteine, verschieden von den vorigen, wenn auch verwandt, sind Verbindungen von Guanylsäure mit Proteinen. Werden durch kochendes Wasser ausgezogen. Durch die Anaphylaxie Rk. geprüft, wurden sie als mit bestimmten Antieigenschaften ausgestattet befunden, die somit dem Kochen mit Wasser widerstehen.

Physiologische Eigenschaften: Die Nucleoproteine und die aus dem gesamten Schaf- und Ochsenhirn vermögen Wutgift zu neutralisieren. Die von der grauen und weißen Nervensubstanz gesondert isolierten Nucleoproteine entgiften das frische Virus nicht. Auch die Nucleoproteine des Hühnereigelbes und der Hammeltestikel zeigten keine lyssiciden Eigenschaften⁵⁾.

Polynucleotide.

Definition: Die einfachen Nucleotide sind aus den Bausteinen Purin (Pyrimidin), Zucker, Phosphorsäure aufgebaut. Treten mehrere derartige Nucleotide zu einem größeren Molekül

¹⁾ A. Oswald, Zeitschr. f. phys. Chemie **97**, 264 [1916].

²⁾ C. Berkeley, Zeitschr. f. biol. Chemie **45**, 263 [1921].

³⁾ G. Quagliariella, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma **25**, I, 598.

⁴⁾ Gibson Wells, Journ. of Biolog. Chem. **28**, 11 [1917].

⁵⁾ Arch. di Farmacol. speriment. **18**, 299—308.

zusammen, so heißt man nach dem Vorgehen von Levene derartige Nucleotidkomplexe „Polynucleotide“. Die ältere Bezeichnung „echte“ Nucleinsäure ist durch den Begriff „Polynucleotid“ zu ersetzen. Man unterscheidet pflanzliche und tierische Polynucleotide. Sie sind im wesentlichen durch den Zucker (Pentose oder Hexose), der an ihrem Aufbau beteiligt ist, verschieden.

A. Pflanzliche Nucleinsäuren.

Darstellungsmethoden¹⁾: Die bisher übliche Verdauung mit Pepsinsalzsäure zur Entfernung der Eiweißkörper ließ sich dadurch umgehen, daß das pflanzliche Ausgangsmaterial zunächst mit Alkohol gekocht und dann erst mit wässriger 10proz. Lösung von NaCl ausgezogen wurde. Aus diesem Auszug fällt die Nucleinsäure auf Zusatz von HCl frei von Eiweiß. Aus stärkehaltigem Material (Weizenembryonen) wurde die Stärke vor dem Ausziehen mit NaCl-Lösung durch Einwirkung von Diastase entfernt. — Die erhaltenen Nucleinsäuren entsprachen der Leveneschen Formel $C_{38}H_{50}O_{29}N_{15}P_4$. Die Nucleinsäuren geben die Molischsche Reaktion und die Ostromyblenkische Reaktion in einer Verbindung von 1 : 730²⁾.

I. Hefenucleinsäure (Bd. IX, S. 249).

Physiologische Eigenschaften: Verhalten gegen Fermente des menschlichen Stoffwechsels. Im menschlichen Organismus gibt es Fermente, welche die Polynucleotide in einfache Nucleotide zerlegen (Nucleotidacidase) und Fermente, welche Polynucleotide und Nucleotide in ihre Bausteine Purine, Pyrimidine, Zucker, Phosphorsäuren spalten (Nucleasen). Nucleotidacidase wurde im menschlichen Dünndarmsaft durch Thannhauser und Dorf Müller nachgewiesen. Thannhauser und Dorf Müller verdauten Hefenucleinsäuren mit menschlichem Dünndarmsaft (gewonnen mit der Duodenalsonde) und isolierten die Brucinsalze eines Trinucleotides, der Triphosphornucleinsäure und der Uridinphosphorsäure. Tiefgreifende Spaltstücke der Hefenucleinsäure entstanden durch Verdauung mit Duodenalsaft nicht. Im menschlichen Dünndarm dürfte deshalb keine Nuclease vorhanden sein. Die Untersucher folgern aus diesen Untersuchungsergebnissen, daß im menschlichen Nucleinstoffwechsel die mit der Nahrung aufgenommenen Nucleoproteide im Magen durch die Pepsinverdauung nur teilweise von dem Eiweißpaarling abgespalten werden, die vollständige Abspaltung des Eiweißrestes erfolgt nur durch die tryptische Verdauung. Die nunmehr der Verdauung des Dünndarmsaftes unterliegenden komplexen Nucleinsäuren (Polynucleotide) werden durch ein im Darmsaft enthaltenes hydrolitisches Ferment (Nucleotidacidase) in einfache Nucleotide zerlegt, von denen es durch ihre große Wasserlöslichkeit wahrscheinlich ist, daß sie in Resorption in den intermediären Stoffwechsel gelangen. Nucleotide wurden im kreisenden Blut von Thannhauser und Czoniczer³⁾ nachgewiesen und bestimmt. Der weitere Abbau der Nucleotide im intermediären Stoffwechsel dürfte nicht bei intakter Purinzuckerbindung erfolgen, da Thannhauser und Ottenstein zeigen konnten, daß bei Zusatz von Adenosin und Guanosin zu frischem menschlichen Leberpreßsaft schon nach kürzester Zeit die freien desamidierten Purine Hypoxanthin und Xanthin nachzuweisen sind, daß aber keine desamidierten intakten Nucleoside im Leberpreßsaft zu finden sind. Die Untersucher folgern aus diesem Befund, daß wahrscheinlich gleichzeitig mit der Desamidierung der Nucleoside die Purinzuckerbindung⁴⁾ auseinanderfällt und die entstehenden Oxypurine rasch zur Harnsäure oxydiert werden. — Über das Vorkommen von Nuclease im Serum Gesunder, Nephritiker und gravider Frauen berichtet Kotschnew⁵⁾. Stewraky⁶⁾ findet im Serum pankreasloser Hunde eine Abnahme der nucleolytischen Fähigkeiten gemessen an nucleinsäurem Natrium.

Auch in pflanzlichen Organismen wurden Nucleasen gefunden.

Die ölhaltigen Säuren⁷⁾ enthalten Nucleasen. Digeriert man die entölten Säuren als Emulsion mit nucleinsäurem Na, so wird dieses in 4 Tagen abgeschieden. Es wird durch die

¹⁾ George Clarke u. S. B. Schryver, Biochem. Journ. **11**, 319 [1918].

²⁾ M. Rakussin, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellschaft **47**, 2051 [1915].

³⁾ Thannhauser u. Czoniczer, Zeitschr. f. phys. Chemie **110**, 307 [1920].

⁴⁾ Thannhauser u. Ottenstein, Zeitschr. f. phys. Chemie **114**, 39 [1921].

⁵⁾ Nine Kotschnew, Biochem. Zeitschr. **67**, 163 [1914].

⁶⁾ Stewraky, Biochem. Zeitschr. **69**, 363 [1915].

⁷⁾ Fernandez u. Pizarroso, Ann. soc. experim. fis. chim. [II] **17**, 189 [1919].

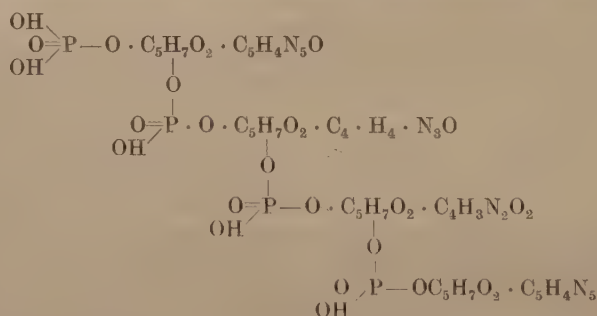
Bestimmung von PO_4 , Guanin und Adenin der Grad der Wirksamkeit der Fermente festgestellt. 1 g Na-Nucleinat aus Hefe ergab bei völliger Hydrolyse 0,0955 g PO_4 . Es wurde bei den Proben bestimmt bei Mohn, Mandel, Eichel, Pistazie, Hanf, Mais, Nuß, Pinie, Ricinus 41, 57, 65, 58, 73, 42, 22, 56, 62 mg PO_4 und 24, 28, 40, 12, 26, 11, 25, 25 mg Guanin. Adeninspuren bei Mohn. Kocht man die entfetteten Säuren 10 Minuten in Wasser, so geht die hydrolysierende Kraft sehr stark bei Nuß auf Null zurück. Da kein Xanthin gef., wird auf Abwesenheit desamidierender Fermente geschlossen.

Beim Kochen des wässrigen Extraktes vom Schweinepankreas¹⁾ werden alle darin vorhandenen Fermente zerstört, außer demjenigen, das die Spaltung der Hefenucleinsäure bewirkt. Dieses Ferment, wenn es ein solches ist, wirkt weit besser bei 40° als bei 20° und in gleicher Weise, wenn die Reaktion gegen Lackmus amphoter, schwach alkalisch oder schwach sauer ist. Es findet sich weder in Leber noch in Milz und ist ohne Wirkung auf Thymusnucleinsäure. Es entstehen dabei aus der Hefenucleinsäure deren 4 Nucleotide, aber weder freie H_3PO_4 noch Purinbasen, noch findet Desamidierung statt. Dabei erfährt die Acidität der Lösung nicht die geringste Änderung, ein zwingender Beweis, daß die Nucleotide in der Nucleinsäure nicht mittels ihrer Phosphorsäuregruppen verknüpft sind.

Biologische Wirkung: Busquet²⁾ vermied durch kleine Gaben von nucleinsaurem Natrium die blutdruckherabsetzende Wirkung großer Dosen dieser Substanz bei Hunden, gleichzeitig beobachtete er eine gefäßverengernde Wirkung dieser Substanz an den Nierengefäßen. F. Meyer³⁾ fand, daß 5—10proz. wässrige Lösung von nucleinsaurem Natrium Blut, das von Typhusbacillenzüchtung entnommen wurde, flüssig erhält und dadurch das Wachstum der zu züchtenden Bakterien ermöglicht.

Schlangengifte, namentlich Cobragift, vermögen die Hefenucleinsäure hydrolytisch zu spalten, wobei der Verlauf der Spaltung mit demjenigen diastatischer Vorgänge übereinstimmt⁴⁾.

Aufbau: Die Konstitution der Hefenucleinsäure steht nach den bisherigen Untersuchungen noch nicht mit Sicherheit fest. Levene nahm an, daß der Aufbau des Polynucleotidmoleküles der Hefenucleinsäure lediglich durch Anhydrierung der Phosphorsäurereste der einzelnen Mononucleotide sich vollzieht. Neuerdings präsentiert aber Levene⁵⁾ eine Konstitutionsformel der Hefenucleinsäure, in welcher die Phosphorsäuren des Polynucleotidmoleküles nicht anhydriert sind, sondern durch doppelte Veresterung mit den Kohlenhydratgruppen zusammenhängen.



Thannhauser⁶⁾ und seine Mitarbeiter nehmen auf Grund ihrer Untersuchungen an, daß im Polynucleotidkomplex der Hefenucleinsäure außer den einzelnen Mononucleotiden noch ein Trinucleotidkomplex vorhanden ist, der durch intramolekulare Bindungen jedenfalls durch ätherartige Sauerstoffbrücken von Kohlenhydrat zu Kohlenhydrat zusammengehalten wird. Dieses Trinucleotidkomplex, die Triphosphonucleinsäure, tritt jeweils mit einem Mononucleotid (Guanosin-, Adenosin- oder Pyridinnucleotid) unter Anhydrierung des Phosphorsäurerestes zum großen Komplex der Hefenucleinsäure zusammen.

1) W. Jones, Amer. Journ. of Physiol. **52**, 203 [1920].

2) Busquet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **162**, 650; **164**, 246 [1917].

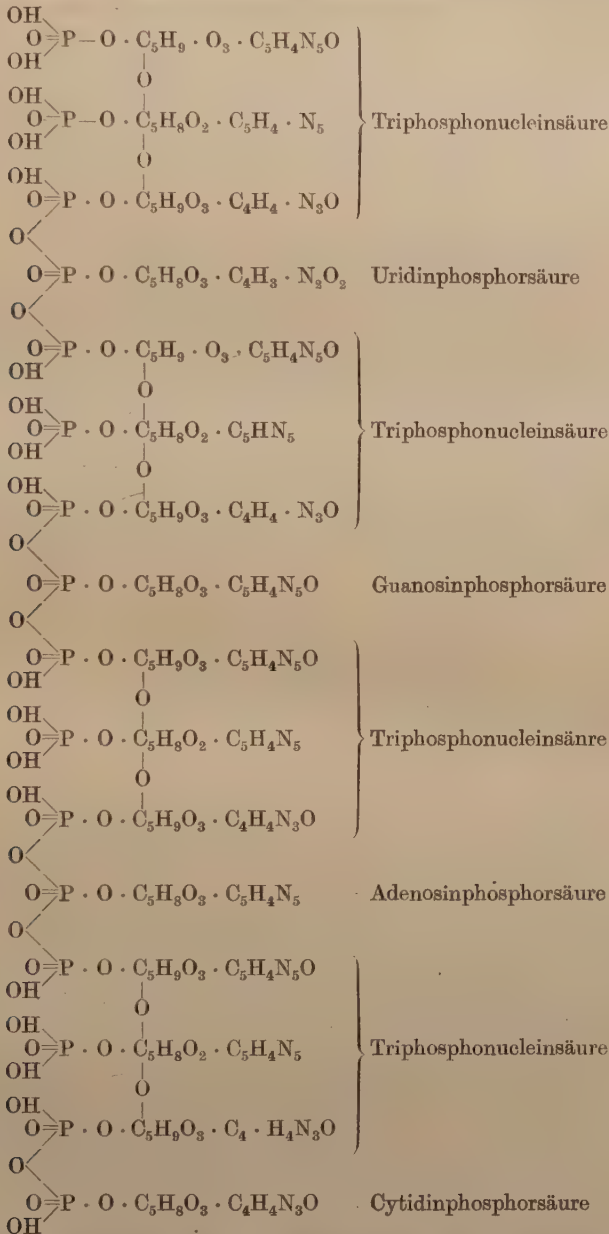
3) F. u. A. Meyer, Deutsche med. Wochenschr. **44**, 1239 [1919].

4) Delerenne u. H. Morel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **163**, 244 [1919].

5) Levene, Journ. of Biolog. Chem. **40**, 415 [1919].

6) Thannhauser u. P. Sachs, Zeitschr. f. physiol. Chemie **109**, 177 [1920].

W. Jones und seine Mitarbeiter¹⁾ sehen die Hefenucleinsäure als einen Komplex von 2 Dinucleotiden an, von denen das eine ein Adeninuracildinucleotid, das andere ein Guanin-cystosinnucleotid sein soll. Das Molekül der Dinucleotide soll durch die Kohlenhydratgruppen



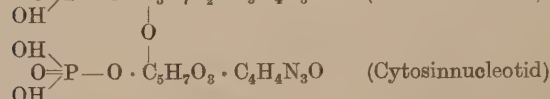
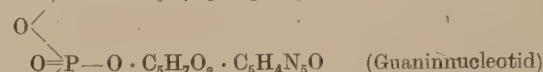
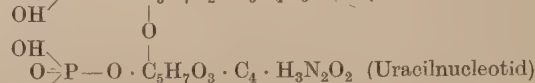
zusammengehalten werden, während die Dinucleotide durch Phosphorsäureanhydribindung zum großen Molekül der Hefenucleinsäure zusammentreten. Als Beweis dieser Auffassung isoliert Jones ein Adeninuracilnucleotid (von Levene²⁾ widersprochen) und führt mit 5% H_2SO_4 eine Spaltung³⁾ des Adeninuracilnucleotids aus, bei welcher die Phosphorsäure im Gegensatz

¹⁾ W. Jones u. B. E. Read, Journ. of Biolog. Chem. **29**, 111 [1917].

²⁾ Levene, Journ. of Biolog. Chem. **33**, 425 [1919].

³⁾ W. Jones u. B. E. Read, Journ. of Biolog. Chem. **29**, 123 [1917].

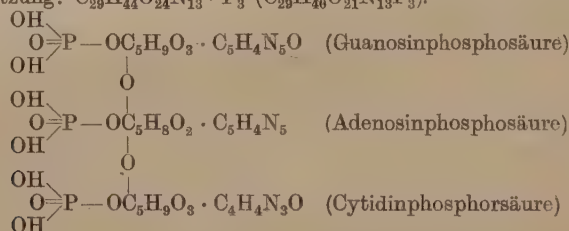
zu den einfachen Pyrimidinnucleotiden ebenso rasch abgespalten wird wie bei den einfachen Purinnucleotiden. Die Formulierung der Hefenucleinsäure nach Jones ist



Steudel und Peiser¹⁾ nehmen an, daß die Hefenucleinsäure nur aus 3 Mononucleotiden (Guanin-, Adenin-, Cystosinnucleotid) zusammengesetzt ist. Diese Zusammensetzung würde der aus der Hefenucleinsäure isolierten Triphosphonucleinsäure von Thannhauser und Dorfmueller entsprechen. Das von Levene und Thannhauser als Bestandteil der Hefenucleinsäure aufgefundene Uridinnucleotid sei durch die Darstellungsmethode der von F. Böhringer bezogenen Handelshefenucleinsäure bei der Darstellung sekundär entstanden. Die Beweise von Steudel und Peiser sind auf Analysen amorpher Bariumsalze gegründet. Thannhauser und Sachs halten dieser Ansicht Steudels entgegen, daß freie Uridinphosphorsäure im Handelspräparat Böhringer sich durch Wasser extrahieren und als krystallisiertes Brucinsalz abscheiden lassen müßte. Nach den Untersuchungen Thannhausers und Sachs²⁾ ist dies nicht der Fall. Das Uracilnucleotid ist demnach als in der Hefenucleinsäure vorgebildet anzusehen.

Triphosphonucleinsäure³⁾.

Zusammensetzung: $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_{24}\text{N}_{13} \cdot \text{P}_3$ ($\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{O}_{21}\text{N}_{13}\text{P}_3$).



Vorkommen: Spaltprodukt der Hefenucleinsäure bei milder ammoniakalischer Hydrolyse und bei Verdauung durch menschlichen Duodenalsaft. Von Levene als einheitlicher Körper bestritten.

Darstellung: 50 g Hefenucleinsäure werden mit 140 ccm 25 proz. NH_3 -Lösung am Rückflußkühler gekocht. Die klare Flüssigkeit wird nach dem Erkalten in die 3—4fache Menge Alkohol gegossen. Das ausfallende Ammoniumsalz wird abgesaugt, in Wasser gelöst und heiß mit einer kochenden Lösung von basischem Bleiacetat gefällt. Das ausfallende Bleisalz wird in der Kälte mit H_2S zersetzt. Aus der zum gelblichen Sirup eingedampften Zersetzungsflüssigkeit werden mit Alkohol 20—22 g Rohsäuren ausgefällt. Sie werden in der elffachen Menge Wasser gelöst und heiß in eine heiße Lösung von 40 g wasserfreiem Brucin in 80 ccm Alkohol eingegossen. Man läßt bis 45° abkühlen und saugt von dem abgeschiedenen Brucinsalz rasch ab. Das von 45° bis Zimmertemperatur ausfallende Brucinsalz wird mehrmals aus Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt 202—205°. Aus dem Brucinsalz wird die freie Säure durch Suspendieren in heißem Wasser und Versetzen mit NH_3 in Ammoniumsalz verwandelt, dieses hinwiederum mit AgNO_3 -Lösung als Silbersalz ausgefällt. Das Silbersalz mit H_2S versetzt,

¹⁾ Steudel u. Peiser, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 42 [1920].

²⁾ S. J. Thannhauser u. P. Sachs, Zeitschr. f. physiol. Chemie **109**, 177 [1921].

³⁾ S. J. Thannhauser u. G. Dorfmueller, Zeitschr. f. physiol. Chemie **100**, 121 [1917].

stark konzentriert im Vakuum und mit dem 5—6fachen Vol. Alkohol ausgefällt und die weiße amorphe Substanz wiederholt mit Alkohol und Äther nachgewaschen, da sie sonst an der Luft zerfließt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sehr hygroskopisch, in Wasser sehr leicht löslich. In allen anderen Lösungsmitteln unlöslich. Keine kristallisierten Metallsalze. Keinen Schmelzpunkt, zersetzt sich unter Verköhlung über 260°. $[\alpha]_D^{20} = -19,3^\circ$ in Wasser. (Die zuerst beschriebene inaktive Säure hat sich als nicht vollständig reine I-Säure herausgestellt.)

Derivate: **Triphosphonucleinsäurebrucin**salz $C_{29}H_{44}O_{24}N_{13}P_3(C_{23}H_{26}O_4N_2)_6$. Man löst die Triphosphornucleinsäure in der 11fachen Menge heißen Wassers und versetzt die wässrige Lösung mit der doppelten Menge Brucin in wenig heißem 96 proz. Alkohol gelöst. Aus Wasser umkristallisiert. Schmelzpunkt 202—205°.

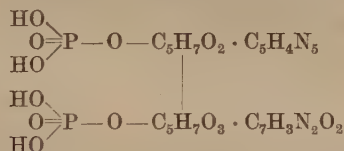
Desaminotriphosphonucleinsäure¹⁾.

Zusammensetzung: $C_{29}H_{35}O_{24}N_{10}P_3$.

Entstehung: Aus der Triphosphonucleinsäure durch Desamidierung.

Darstellung: 30 g reine Triphosphonucleinsäure werden in 150 ccm Wasser gelöst, mit 12 ccm Eisessig versetzt und bei 0° 12 g $NaNO_2$ in 50 ccm Wasser zugefügt. Nach 20stündigem Stehen bei 0° neutralisiert mit $NaHCO_3$ und in der Hitze mit 200 ccm Bleiessig gefällt. Der Niederschlag wird mit H_2S entbleit und das Filtrat eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wird solange mit Alkohol versetzt, bis nichts mehr ausfällt. Der Niederschlag wird mit Alkohol und Äther gewaschen. Hierauf wird die Substanz in 180 ccm heißem Wasser gelöst und mit 33 g Brucin in 66 ccm 96 proz. Alkohol versetzt. Das Brucin Salz der Desaminotriphosphonucleinsäure kristallisiert aus wässriger Lösung. Schmelzpunkt 185°. $C_{29}H_{35}O_{24}N_{10}P_3$ ($C_{23}H_{26}O_4N_2$)₆.

Adeninuracildinucleotid²⁾.



Zusammensetzung: $C_{19}H_{25}N_7P_2O_{15}$. Von Levene nicht als einheitliche Substanz erkannt.

Darstellung: 100 g käufliche Hefenucleinsäure werden in 530 ccm 25 proz. NH_3 -Lösung 1½ Stunden im Autoklaven auf 115° erhitzt. Der Zusatz von 530 ccm absolutem Alkohol zur abgekühlten Lösung ergibt eine gelatinöse Fällung des in 40 proz. Alkohol nahezu unlöslichen guanylsauren Ammoniums, während im Filtrat das Ammoniumsalz des Dinucleotids gelöst bleibt. Aus dieser mit dem gleichen Volumen heißem Wasser verdünnten, mit Essigsäure angesäuerten Lösung fällt Bleiacetat das Nucleotid als Pb-Salz aus. Nach dem Zersetzen dieses Salzes mit H_2S in heißer wässriger Aufschwemmung Verjagen des H_2S und Einengen im Vakuum bei 50° auf 56 ccm gibt Zusatz von viel absolutem Alkohol das rohe Nucleotid in einer Ausbeute von 17,4 g aus 300 g Hefenucleinsäure.

Reinigung des Adeninuracildinucleotids. Zur Befreiung von geringen Beimengungen von Guanylsäure wurde das Rohprodukt in ammoniakalischer Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, die Lösung filtriert und wie vorher nach Ansäuern mit Essigsäure mittels Bleiacetat ausgefällt. Der Niederschlag wird von NH_4 -Salzen durch sorgfältiges Waschen in heißem Wasser befreit und zerlegt. Die wie oben geschilderte eingengte Lösung gibt mit absolutem Alkohol eine amorphe Fällung, die mit absolutem Alkohol gehärtet und über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet wird. Infolge von Verlusten durch starkes Stoßen beim letzten Einengen Reinausbeute verringert, 55 g aus 100 g Rohprodukt, gleich 36% des Ausgangsmaterials, statt der theoretischen Ausbeute von 50%. Weißes amorphes Pulver leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Gibt die Farbenreaktion auf Orcin und Phloroglucin und liefert

¹⁾ S. J. Thannhauser u. P. Sachs, Zeitschr. f. physiol. Chemie **112**, 187 [1921].

²⁾ Jones u. Read, Journ. of Biol. Chem. **29**, 111 [1916].

bei der Hydrolyse Adenin, aber keine Spur von Guanin. $[N]_D^{20} = 6,8^\circ$ (3,3 g, 5% Feuchtigkeit enthaltende Substanz in 50 ccm Wasser gelöst.) Adeninuracildinnucleotid und Guanincytosindinnucleotid werden auch durch Digerieren der Hefenucleinsäure mit zerkleinertem Schweinepankreas erhalten¹⁾

Derivate des Adeninuracildinnucleotides. Das Brucinsalz des Adeninuracildinnucleotids entsteht sofort in schön krystallinischer Form beim Zusatz einer Lösung von Brucin in heißem Alkohol zu einer heißen w. Lösung des Dinucleotids. Umkrystallisation aus heißem Wasser. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen löst sich die Substanz bei 172—173° von den Wandungen, nicht zwischen 174—175°, braun und schmilzt zugleich. Dieses Verhalten bleibt auch nach sehr häufigem Umkrystallisieren das gleiche. Die Krystalle enthalten 14 Mol. H₂O, entsprechend der Formel C₁₉H₂₅N₇P₂O₁₅ · 4 (C₂₃H₂₆N₂O₄) · 14 H₂O, das beim Erhitzen auf 110° vollständig entweicht. Die Analysen des wasserfreien Salzes stimmen genau zur angenommenen Formel.

Uracileytosindinnucleotid²⁾.

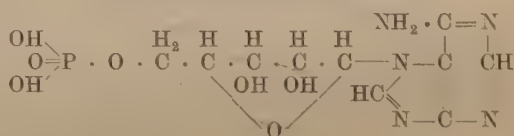
Zusammensetzung: C₁₈H₂₅O₁₆N₅P₂.

Darstellung: Durch Erhitzen von Hefenucleinsäure mit verdünnter Mineralsäure.

Eigenschaften: C₁₈H₂₅O₁₆N₅P₂ bildet ein körniges Pulver (aus Wasser durch Alkohol), leicht löslich in Wasser. $[N]_D^{20} = +15^\circ$ (1,5 g in 15 ccm Wasser). Es gibt ein Brucinsalz C₁₈H₂₅O₁₆N₅P₂ · 4 C₂₃H₂₆O₄N₂ · 14 H₂O, das bei 170—174° sintert. Schmelzpunkt 175°. Mit 2proz. NH₃-Lösung auf 140° erhitzt, liefert es Uridin, kein Guanosin oder Adenosin, mit 25proz. H₂SO₄ bei 140° Uracil und Cytosin³⁾.

P. A. Levene⁴⁾ Experimente ergaben von den vorigen Befunden etwas abweichende Ergebnisse, ohne daß gesagt werden kann, auf welcher Seite das Nucleotid in höherer Reinheit vorlag. Das Brucinsalz wurde mit Schmelzpunkt 200° (korr.) gefunden.

Adenosinphosphorsäure.



Zusammensetzung: C₁₀H₁₄O₇N₅P.

Vorkommen: Durch Hydrolyse der Hefenucleinsäure mit NH₃.

Darstellung⁵⁾: 40 g nicht umkrystallisiertes Brucinsalz der Triphosphonucleinsäure (Schmelzpunkt 190—200°) werden in etwa 200 ccm heißem Wasser suspendiert mit etwa 100 ccm 25proz. NH₃ bis zur Lösung versetzt und stehen gelassen. Das bei 0° vollständig abgeschiedene Brucin wird abgesaugt und das Filtrat bei 40—60° auf etwa 80—100 ccm eingengt. Die NH₃-freie Lösung der NH₃-Salze der Nucleinsäuren werden mit Bleiessig (DAB.) gefällt, die abgeschiedenen Pb-Salze gut ausgewaschen, mit H₂S zerlegt und die Lösung der freien Nucleinsäuren bei 40° auf etwa 40 ccm eingengt. Die über konz. H₂SO₄ innerhalb 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt. Innerhalb 8 Tagen gewinnt man aus der Mutterlauge eine zweite Fraktion. Aus dem Filtrat scheidet sich die Adenosinphosphorsäure in pfahlartig einseitig zugespitzten wasserhaltigen Krystallen ab. Schmelzpunkt 208° unter Aufschäumen nach vorübergehend bräunlicher Verfärbung bei 190°.

Darstellung nach W. Jones und R. P. Kennedy⁶⁾. Hefenucleinsäure wird mit NH₃ bei 105—120° mehrere Stunden erhitzt, das Produkt mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, dadurch die Alkalisalze des Guaninnucleotids gefällt und aus der Lösung das Adenin-nucleotid über das Bleisalz dargestellt. Das Nucleotid wurde in heißem Wasser gelöst, mit

¹⁾ Jones u. A. E. Richards, Journ. of Biol. Chem. **20**, 25 [1915].

²⁾ W. Jones u. Read, Journ. of Biol. Chem. **29**, 111 [1917].

³⁾ W. Jones u. Read, Journ. of Biol. Chem. **31**, 39 [1920].

⁴⁾ P. A. Levene, Journ. of Biol. Chem. **31**, 591 [1920].

⁵⁾ S. J. Thannhauser u. H. Dorfmueller, Zeitschr. f. phys. Chem. **107**, 157 [1919].

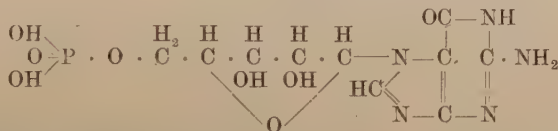
⁶⁾ W. Jones u. Kennedy, Journ. of pharmacol. a. exp. therapeut. **13**, 45 [1918]. — W. Jones, Amer. Journ. of Physiol. **52**, 193 [1919]. — W. Jones u. A. F. Abt, Amer. Journ. of Physiol. **50**, 574 [1920.]

Brucin behandelt und die auskrystallisierten Brucinsalze mit 35 proz. Alkohol mehrfach extrahiert; dadurch ging das Brucinsalz des Adenins in Lösung. Die extrahierte Brucinsalzmischung wurde unter NH_3 -Zusatz in kochendem Wasser gelöst, in NH_3 alkalisch gemacht, das Brucin durch Ausschütteln mit Chloroform entfernt, die Lösung bei 45° auf $\frac{1}{3}$ eingengt und in der Wärme mit Pb-Acetat behandelt. Das gewaschene Pb-Salz wurde mit H_2S zerlegt, nach Entfernung des PbS krystallisierte aus dem Filtrat Adennucleotid in charakteristischen weißen Nadeln aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften¹⁾: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_6\text{P} + \text{H}_2\text{O}$ verliert das Wasser unter den gleichen Bedingungen wie die Guanosinphosphorsäure in 24 Stunden. Schmelzpunkt lufttrocken 195° (korr.) unter Zersetzung, wenig löslich in Wasser, $[\alpha]_{\text{D}}^{50}$ in Wasser (1%) — $40,5^\circ$, in 5 proz. NH_3 — $40,5$ bis — $44,5^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in 10 proz. HCl — 38° , in 2 proz. NaOH — $59,5^\circ$, in 5 proz. NaOH — 66° .

Leicht löslich in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, gibt die Farbenreaktion der Pentosen, liefert bei Hydrolyse in verdünnter H_2SO_4 Adenin, frei von Guanin und spaltet leicht die gesamte H_3PO_4 ab. Meist mit $1\text{H}_2\text{O}$ krystallisierend, das es sehr schwer bei 115° , schneller bei 125 — 130° verliert und bei Stehen an der Luft wieder aufnimmt. Zweibasische Säure; kein Erhitzen mit 5 proz. H_2SO_4 werden Adenin und Phosphorsäure schließlich in theoretischer Menge abgespalten, das Adenin aber schneller. Gibt im Brucinsalz $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{C}(\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Schmelzpunkt 173 — 174° . Hydrolysegeschwindigkeit²⁾ der Adenosinphosphorsäure. K. 166 10^{-2} .

Guanosinphosphorsäure.



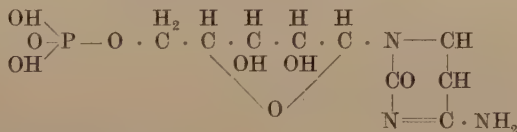
Zusammensetzung: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_5 \cdot \text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Vorkommen: Durch Hydrolyse der Hefenucleinsäure mit NH_3 ³⁾.

Darstellung: Die nach Jones und Abt³⁾ mit NH_3 gespaltene Hefenucleinsäure wurde von Levene weiter auf Guanosinphosphorsäure verarbeitet. Die Säure aus dem gereinigten NH_4 -Salz (vgl. Journ. of Biolog. Chem. **39**, 77) wurde nach weiterer zweimaliger Reinigung über das Pb-Salz nach Konzentrieren der Lösung unter vermindertem Druck erhalten.

Physikalische Eigenschaften: Lange prismatische Nadeln vom Aussehen des Guanosin die bei Gegenwart mineralischer Verunreinigungen gelatinös werden, ohne Schmelzpunkt bei 180° sich bräunen. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in Wasser = — $7,5^\circ$, in 5 proz. NH_3 -Lösung — $43,5^\circ$. Die Säure enthält lufttrocken 2 H_2O , nach Trocknen in Toluoldampf unter vermindertem Druck noch Guanin. Das aus der Säure hergestellte Brucinsalz hat Schmelzpunkt 233° , Zersetzungspunkt 240° , $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in 35 proz. Alkohol — $26,0^\circ$.

Cytidinphosphorsäure.



Zusammensetzung: $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_3\text{P}$.

Vorkommen: Als molekularer Bestandteil der Hefenucleinsäure.

Darstellung: Durch Aufspaltung der Hefenucleinsäure mit 2 proz. H_2SO_4 . Neuerdings als krystallisierte freie Säure durch Aufspaltung der Triphosphornucleinsäure durch heiße Pikrinsäurelösung⁴⁾.

30 g des Brucinsalzes der l-Triphosphonucleinsäure vom Schmelzpunkt 205° werden bei 0° in wässriger Lösung mit überschüssigem NH_3 zerlegt, das abgeschiedene Brucin abgesaugt

¹⁾ Thannhauser l. c.; Jones l. c.; Levene, Journ. of Biolog. Chem. **41**, 483.

²⁾ M. Yamagawa, Journ. of Biolog. Chem. **43**, 339 [1920].

³⁾ Levene, Journ. of Biolog. Chem. **39**, 77 [1919]; **40**, 171 [1920]; **41**, 483 [1920]. — Jones u. Abt, l. c.

⁴⁾ S. J. Thannhauser u. H. Dorfmueller, Zeitschr. f. physiol. Chemie **104**, 65 [1918].

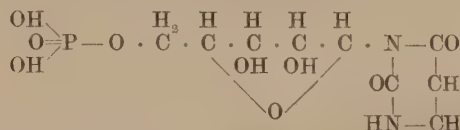
und mit Eiswasser gewaschen. Das bei 40—50° im Vakuum stark konzentrierte Filtrat wird mit viel Pikrinsäure in Substanz versetzt und 1½—2 Stunden am Rückfluß gekocht. Während des Kochens scheiden sich wenig lösliche Pikrate aus. Die Abscheidung, Ammoniumpikrat, Purinpikrat und überschüssige Pikrinsäure, wird durch 12stündiges Stehen im Eisschrank vervollständigt. Das Filtrat davon wird konzentriert, wobei sich neben Pikrinsäure eine gallertige Substanz abscheidet. Man filtriert und entfernt noch gelöste Pikrinsäure durch Äther, die wässrige Lösung wird zum Sirup eingedampft, in der 10—11fachen Menge heißem Wasser aufgenommen und in eine heiße alkoholische Lösung von Brucin (der doppelten Gewichtsmenge des Sirups) gegossen. Das bei 0° sich abscheidende Brucinsalz wird abgesaugt mit Chloroform, dekantiert und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt 180—182°, ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol.

Zur **Darstellung der freien Cytidinphosphorsäure** wird das Brucinsalz mit heißem Wasser gelöst, mit überschüssigem NH_3 versetzt und bei 0° stehen gelassen und vom abgeschiedenen Brucin abgesaugt. Das im Vakuum konzentrierte Filtrat fällt man in Bleiessig. Das abgeschiedene Pb-Salz wird nach mehrmaligem Waschen mit H_2S zerlegt und das vom Pb-Salz getrennte Filtrat auf 30 cm eingedampft. Über konzentrierter H_2SO_4 scheidet sich die Cytidinphosphorsäure in derben Rosetten aus. Darstellung der Cytidinphosphorsäure nach Levene¹⁾.

Physikalische Eigenschaften: Monokline, sphenoidische Krystalle. Schmelzpunkt 230°, $[\alpha]_D^{20}$ in 1/2 n-NaOH = +22,43. Weitere Daten gibt Levene¹⁾ an. $[\alpha]_D^{50}$ in Wasser + 40 bis - 48,5° $[\alpha]_D^{25}$ in 10proz. HCl + 26° in 5proz. NH_3 + 44,5°, in 2proz. NaOH + 25,5°, in 5proz. NaOH + 1,0°, in 10proz. NaOH - 21°.

Derivate: Bariumsalz²⁾ $[\alpha]_D^{20}$ = + 14,0°.

Uridinphosphorsäure.



Zusammensetzung: $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_9\text{N}_2\text{P}$.

Vorkommen: Als molekularer Bestandteil der Hefenucleinsäure.

Darstellung: Durch ammoniakalische Hydrolyse der Hefenucleinsäure nach Thannhauser und Dorf Müller³⁾, nach Levene⁴⁾ als Brucinsalz $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_9\text{N}_2\text{P}(\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2)_2$. Die Darstellung der freien krystallisierten Uridinphosphorsäure gelang Levene⁵⁾.

Die durch Zerlegen des Pb-Salzes der Uridinphosphorsäure mit H_2S , Verjagen des H_2S im Vakuum, Wiederherstellung des Pb-Salzes mittels Pb-Acetat und nochmaliger Zerlegung mit H_2S gewonnene Lösung wurde unter vermindertem Druck bis zu einer kleinen Menge, dann weiter im Vakuumexsiccator bis zu Glycerindicke konzentriert in heißem 99,5proz. Alkohol gelöst, wieder unter vermindertem Druck über H_2SO_4 eingengt und dies so oft wiederholt, bis der Sirup zur fast festen Masse erstarrte. Nun Anreiben in wenig heißem wasserfreiem Methylalkohol, Waschen mit diesem in der Kälte, schließlich Suspensieren darin, Aufkochen und Filtrieren. Umkrystallisieren aus Methylalkohol. Längliche Prismen mit zugespitzten Enden.

Physikalische Eigenschaften: Schmelzpunkt 202°. $[\alpha]_D^{20}$ = + 10,5, in 2proz. NaOH $[\alpha]_D^{30}$ + 6,5.

Derivate: Neutrales Ammoniumsalz⁶⁾, schwere, längliche Prismen, $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser = + 21° krystallisiert mit 1 H_2O .

Monobasisches Ammoniumsalz, lange prismatische Nadeln, wasserfrei, sehr leicht löslich in Wasser und heißem Essig, $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser = + B, 0°.

Neutrales Pb-Salz, lange Nadeln.

Brucinsalz aus dem gereinigten NH_4 -Salz zeigte Aufschäumen bei 185° (korr.). Zusammenziehen und Schmelzpunkt bei 195° (korr.), $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser = - 20° enthielt lufttrocken 7 H_2O .

1) P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **41**, 183 [1920]; **41**, 19 [1920].

2) P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **39**, 77 [1919].

3) S. J. Thannhauser u. H. Dorf Müller, Zeitchr. f. physiol. Chemie **100**, 121 [1917].

4) P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **33**, 425 [1918]; **40**, 415 [1919].

5) P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **41**, 1 [1920].

6) P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **40**, 395 [1919]; **41**, 183 [1920].

II. Triticonucleinsäure.

Die Nucleinsäure aus Weizenkeimen¹⁾ liefert auch mit NH_3 bei verschiedenen Temperaturen die gleichen Spaltprodukte wie Hefenucleinsäure mit gleichen Bedingungen.

B. Tierische Nucleinsäuren.

Vorkommen²⁾: Neben Mucin und Chondroitinschwefelsäure finden sich im Pferdeharn wahrscheinlich kleine Mengen von Nucleinsäure. In wässrigen Auszügen³⁾ von gut gedüngtem Boden, Blätterhumus, frischem und verrottetem Stalldünger, im Sphagnum in allen Phasen bis zum zersetzten Torf finden sich merkliche Mengen Nucleinsäure und ihrer Derivate in verschiedenen Zersetzungsstufen. Je weiter die bakteriologische Zersetzung fortschreitet, um so stärker ist die Auflösung der ursprünglichen Nucleinsäure in ihre freien Basen, um so wirksamer zugleich die Wirksamkeit des wässrigen Auszuges mit einer Kulturlösung auf das Wachstum von *Lemna major*. Der Nucleinsäure und deren Derivaten ist daher jedenfalls ein beträchtlicher Anteil an der Wirkung organischer Dünger beizumessen.

I. Thymusnucleinsäure.

Darstellung: Fein gehacktes Drüsengewebe⁴⁾ wird mit der doppelten Menge Wasser und pro kg 100 ccm 50 proz. NaOH auf 40–70° erhitzt, die Lösung dann mit starker Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaktion (Lackmus) versetzt, filtriert und nach Erkalten mit HCl, nötigenfalls nach Zusatz von 5 proz. $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in der bei einem Vorversuch auszuprobierenden Menge gefällt. Auswaschen mit 60-, 80-, 96 proz. Alkohol, dann mit Äther, schnell bei < 70° trocknen.

Feulgen⁵⁾ beschreibt die Darstellung eines optisch inaktiven Natriumsalzes der Thymusnucleinsäure. Thymusnucleinsaures Natrium sowie das Na-Salz der a- und b-Nucleinsäure sind imstande, mit 2 Äquivalenten NaOH eine Salzbindung einzugehen. Durch diese Salzbindung wird die optische Aktivität gleichzeitig mit der Gelatinierbarkeit der Nucleinate behoben. Eine beliebige Säure, die man zu inaktiviertem nucleinsaurem Na hinzusetzt, hebt dann den Salzzustand dieser schwachen Säuregruppe auf. Die Aufhebung des Salzzustandes erkennt man bequem an dem Wiederauftreten der Drehung. Die Aktivität dieser an der Nucleinsäure neuentstehenden Säuregruppen ist geringer als die der Essigsäure und der Kohlensäure, sogar geringer als die Acidität des NaHCO_3 und des Phenols. Gibt man zu inaktiviertem nucleinsaurem Na die äquivalente Menge NH_4Cl , so tritt Drehung wieder fast in altem Betrage auf, weil die Säuregruppen unt. B von NH_3 und HCl frei werden. Es erscheint wahrscheinlich, daß diese beiden salzbildenden Gruppen der Nucleinsäure nicht in der Phosphorsäure oder in den Purinkernen, sondern in den optisch aktiven Kohlenhydratkomplexen zu suchen sind.

Biologische Eigenschaften: Thymusnucleinsaures Natrium⁶⁾ wirkt nicht nur hindernd auf die Gerinnung des Blutes, die dann aber ebenso wie bei der gleichen Wirkung von Na-Oxalat oder Pepton durch Zusatz von CaCl_2 herbeigeführt werden kann, sondern auch stark hämolyisierend. Es hindert in Mengen von 2–3 Promille die Spaltung des Zuckers in Alkohol und CO_2 durch Bierhefe während 15–24 Stunden. Natriumnucleinat hindert auch die Labgerinnung der Milch, die Hemmung wird aber durch Zusatz von CaCl_2 sofort beseitigt⁷⁾.

Schlangengifte, namentlich Cobragift, vermögen die Thymusnucleinsäure hydrolytisch zu spalten, wobei der Verlauf der Spaltung mit denjenigen diastatischer Vorgänge übereinstimmt.

Nucleohexyl⁸⁾ ist nach Angaben von Wassermann eine chemische Verbindung von Nucleinsäure mit Hexamethylentetramin, welche von Neuberg hergestellt wurde. Ist kein auf den Erreger des Fleckfiebers wirkendes spezifisches Mittel. Seine Wirkung richtet sich

1) B. E. Read u. W. E. Tottingham, Journ. of Biolog. Chem. **31**, 291 [1920].

2) A. V. Sahlstedt, Skand. Archiv f. Physiol. **34**, 183 [1916].

3) F. A. Molkeridge, Biochem. Journ. **14**, 432 [1920].

4) F. J. Baumann, Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **17**, 118 [1920].

5) R. Feulgen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **104**, 189 [1919].

6) Doyon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **170** [1920]; Compt. rend. de la Soc. de Biol. **83**, 918 [1920].

7) C. Delezenne u. H. Morel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **168**, 244 [1919].

8) Fritz Munk, Münch. med. Wochenschr. **63**, 1239 [1916].

nur gegen die allgemeinen Erscheinungen und beeinflußt nur den allgemeinen immunisatorischen Prozeß. Es wird in 10 proz. Lösung intravenös angewandt.

Stoffwechselversuche mit Thymusnucleinsäure. — Zwei gesunde Männer nahmen eine Zeitlang eine annähernd konstant zusammengesetzte, fast purinfreie Kost zu sich¹⁾, bei welcher an einigen Tagen nucleinsaures Na zugesetzt war. Harn und Faeces wurden auf ihren Gehalt an Gesamt-N, Harnsäure und Purinbasen untersucht. Der Gehalt des Harns an Purinbasen wurde durch die Aufnahme von nucleinsaurem Na nicht beeinflusst. Der Gehalt an Harnsäure war nach Aufnahme des nucleinsauren Na erhöht, doch wurden nur 14–30% des vereinnahmten Nucleinsäure-N als Harnsäure-N wieder ausgeschieden. Nach Zuführung von Nucleinsäure²⁾, Xanthin, Guanin, Harnsäure und Allantoin wurde bei Hund und Kaninchen die Ausscheidung von Oxalsäure gesteigert, gleichzeitig soweit diesbezügliche Bestimmungen vorgenommen wurden diejenige von Allantoin verringert. Der Einfluß ist stärker bei Belichtung, besonders bei Sensibilisierung mit Eosin.

Natriumnucleinat³⁾ bewirkte bei mit Fleisch gefütterten Hunden eine ausgesprochene Verminderung der Kreatininausscheidung, die wesentlich das präformierte Kreatinin betraf.

Aufspaltung der Thymusnucleinsäure: Bei Anwendung des Verfahrens von Levene⁴⁾ und Jacobs durch Aufspaltung mit verdünnter H_2SO_4 (Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 1027) auf die Thymusnucleinsäure zeigt sich, daß $\frac{1}{3}$ des Gesamt- P_2O_3 leicht abgespalten wird, $\frac{1}{3}$ fest gebunden bleiben. Die Zahl der P-Atome in der Thymusnucleinsäure ist also durch 3 teilbar und die bisherige Annahme, daß es sich um ein Tetranucleotid von analoger Zusammensetzung wie die Hefenucleinsäure handle, muß in Zweifel gezogen werden.

Die Bestimmung der Purinbasen⁵⁾ in Nucleinsäuren ohne Huminbildung gelingt durch Vornehmen der Hydrolyse bei schwach alkalischer oder schwach saurer Reaktion in Gegenwart von schwefligsauren Salzen. Dieses Verfahren gestattet eine vollständige Aufspaltung der Nucleinsäure und eine automatische vollkommene Trennung des Guanins und Adenins, welche dabei in einer Ausbeute von 95 bzw. 80–85% isoliert werden können. Auch Thymin läßt sich aus der Hydrolysenflüssigkeit gewinnen, jedoch kein Cytosin. Liegt eine unbekannte Nucleinsäure vor, so muß man erst die Dauer der Hydrolyse bei einer bestimmten Temperatur erproben, um einerseits die Hydrolyse vollständig zu gestalten, andererseits sekundäre Zersetzungen der abgespaltenen Purinbasen auszuschließen.

Der Zucker, welcher am Aufbau der Thymusnucleinsäure beteiligt ist, konnte bisher nicht als Spaltstück ermittelt werden. R. Feulgen⁶⁾ glaubt, daß dieser Zucker keine Hexose von der Formel $C_6H_{12}O_6$ ist, sondern ein dem von E. Fischer⁷⁾ dargestellter Glucal $C_6H_{10}O_4$ analoger Körper sei. Als Beweis führt er an, daß die Hydrolysenflüssigkeit bei schwachsaurer Hydrolyse mit fuchsin-schweifiger Säure sich rot färbt, ammoniakalische Silberlösung reduziert, Fichtenspanreaktion gibt und mit Phenylhydrazin reagiert.

Erhitzt⁸⁾ man im Reagensglas ein trockenes Gemisch von nucleinsaurem Natrium und NH_4Cl und setzt den entstehenden Dämpfen einen mit konzentrierter HCl befeuchteten Fichtenspan aus, so färbt sich dieser carminrot. Nucleinsaures Na gibt keine Pyrrolreaktion. Ihr positiver Ausfall nach Zugabe von NH_4Cl beruht auf der sekundären Bildung von Pyrrol aus dem furanartigen Kohlenhydratkomplex der Nucleinsäure.

Den Aufbau des Thymusnucleinsäuremoleküles und die Vierbasizität dieses Moleküles sucht Feulgen⁹⁾ durch folgende Formel zu veranschaulichen:

Na — Phosphorsäure — Kohlenhydrat — Guanin

Na — Phosphorsäure — Kohlenhydrat — Cytosin

Na — Phosphorsäure — Kohlenhydrat — Thymin

Na — Phosphorsäure — Kohlenhydrat — Adenin

¹⁾ M. G. Givens u. A. Hunter, Journ. of Biolog. Chem. **23**, 299 [1915].

²⁾ L. Pincussohn, Biochem. Zeitschr. **99**, 276,

³⁾ W. H. Thompson, Journ. of Physiol. **51**, 347 [1918].

⁴⁾ H. C. Germain, Journ. of Biolog. Chem. **25** [1916].

⁵⁾ R. Feulgen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **102**, 244 [1918].

⁶⁾ F. Feulgen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **100**, 241 [1917].

⁷⁾ E. Fischer, B. B. **47**, 196 [1914].

⁸⁾ R. Feulgen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **104**, 1 [1919].

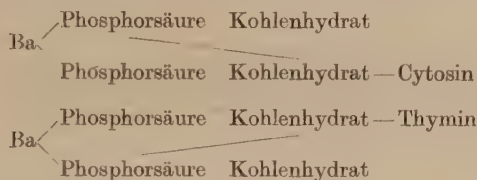
⁹⁾ R. Feulgen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 288 [1918].

Durch eine anhydridartige Bindung der Phosphorsäuremoleküle der beiden Pyrimidin-nucleotide wird zugleich die verhältnismäßig leichte Abtrennung dieser Nucleotide erklärt. Sie erklärt auch alle an der Nucleinsäure gemachten Feststellungen (Vierzahl der Hauptbestandteile, glucoseartige Bindung des Kohlenhydrates und der Basen, Molekulargröße, Aufbau der Nucleinsäure aus einzelnen Nucleotiden die Existenz von Cytosin- und Thymindiphosphorsäure).

Thyminsäure.

Vorkommen: Spaltprodukt der Thymusnucleinsäure bei schwach saurer Hydrolyse.

Zusammensetzung: Feulgen¹⁾ gibt die Zusammensetzung eines Bariumsalzes mit folgender empirischer Formulierung an. Kohlenhydrat = $C_6H_{10}O_4$



Darstellung: Durch vorsichtiges Erhitzen einer schwach sauren Lösung von Nucleinsäure gelingt es, die Hydrolyse so zu leiten, daß die Abspaltung der Purinbasen eine quantitative ist, ohne daß ein Verlust an H_3PO_4 oder eine Verharzung der Kohlenhydrate stattfindet. Man löst 20 g a-nucleinsaures Na in 600 cem luftfreiem Wasser von 80°, fügt 50 cem $\frac{1}{2}n-H_2SO_4$ zu und erwärmt $\frac{1}{2}$ Stunde auf 80°, wobei völlige Lösung eintritt. Man fällt darauf die Purinbasen durch Zugabe von 7 g feinpulverisiertem Ag_2SO_4 . Die rasch abgekühlte Flüssigkeit wird von den Silberpurinen und dem wieder auskrystallisierten Ag_2SO_4 abgesaugt. Im Filtrat darf in einer Lösung von Ag_2SO_4 weder in der Kälte, noch in der Wärme ein Niederschlag entstehen.

Im ersteren Falle waren freie, im letzteren gebundene Purine anwesend. Man versetzt darauf mit einer heißen Lösung von 5 g $BaCl_2$ und 35 g Bariumacetat in 60 cem Wasser. Hierdurch scheidet sich das überschüssige Ag als $AgCl$, die H_2SO_4 als $BaSO_4$ ab. Durch Fällung mit 3 Vol. Alkohol fällt die Thyminsäure in großen Flocken, etwas $BaCl_2$ -haltig, aus. Ausbeute etwa 60% der Theorie. Weißes Pulver, sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in 50 proz. Essig und in allen anderen Lösungsmitteln. Die wässrige Lösung ist rechtsdrehend. Bei längerem Aufbewahren oder Erwärmen wird es unlöslich, in alkalischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Eigenschaften der sog. Thyminsäure: Thyminsäure ist in schwefelsaurer Lösung nicht fällbar mit Phosphorwolframsäure, wohl aber mit Hopkins Reagens. Auch Bleiessig und Bleizucker in neutraler bzw. schwach ammoniakalischer Lösung sind Fällungsmittel. Nach Abspaltung mit 10 proz. H_2SO_4 konnte Cytosin und Thymin isoliert werden. Die Salze der Thyminsäure wirken als kräftige Schutzkolloide, besonders das Na-Salz.

Das Ba-Salz färbt sich beim längeren Aufbewahren gelb, rascher in wässriger Lösung. Alkali und S.-S. beschleunigen die Zersetzung. Krystallviolett setzt sich mit Ba-Salz unter Bildung eines in Alkohol löslichen Salzes um. Das Ca-Salz verhält sich ähnlich wie das Ba-Salz.

Bleisalze sind in neutraler und alkalischer Lösung unlöslich, in verdünnter Essigsäure hingegen leicht löslich und lassen sich aus essigsaurer Lösung auch ganz gut mit Alkohol niederschlagen.

Für einen der Feulgenschen Thyminsäure gleichen oder ähnlichen Körper schlägt Steudel und Peiser den Namen Thymosinsäure vor. Die Darstellung nach Steudel und Peiser²⁾ geschieht auf folgende Weise.

50 g nucleinsaures Na aus Heringssperma werden mit einer Lösung von $Ca(HSO_3)_2$ dargestellt durch Einkochen von SO_2 in 500 cem Wasser und 15 g $CaCO_3$ bis zur Lösung und Sättigung) 2 Stunden im Drucktopf auf 120—130° erhitzt. Die filtrierte Lösung wird mit Alkohol versetzt, vom geringen Niederschlag abfiltriert und tropfenweise eine konzentrierte Lösung von Ca-Acetat zugesetzt. Der voluminöse Niederschlag wird abgesaugt, mit wässrigem Alkohol gewaschen in Wasser gelöst, mit Essig angesäuert und mit basischem Bleiacetat versetzt.

¹⁾ R. Feulgen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 296 [1918].

²⁾ Steudel u. E. Peiser, Zeitschr. f. physiol. Chemie **111**, 297 [1921].

Der dicke weiße Niederschlag wird ausgewaschen, mit H_2S zerrieben, BaCO_3 in geringem Überschuß zugefügt, aufgekocht und filtriert. Aus dem eingengten Filtrat fällt mit Alkohol das basische Ba-Salz der Thyminsäure, welches durch Umfällen aus Wasser und Alkohol gereinigt wird $\text{N} : \text{B} = 1 : 7,629$ entsprechend $5 \text{ N} : 4 \text{ Ba}$. — Nach der Spaltung mit der neunfachen Menge 30 proz. H_2SO_4 ließ sich nach Entfernung der H_2SO_4 und H_3PO_4 das berechnete Thymin fast quantitativ isolieren.

S. J. Thannhauser und B. Ottenstein¹⁾ gelang es durch Hydrolyse der Thyminnucleinsäure mit heißgesättigter Pikrinsäurelösung aus dem Hydrolysegemisch eine Reihe von Pyrimidinnucleotiden als kristallisierte Brucinsalze zu isolieren. Die Hydrolyse mit heißgesättigter Pikrinsäurelösung ist in ihrer Stärke einer Hydrolyse mit 2 proz. H_2SO_4 -Lösung gleichzusetzen, so daß der Schluß gerechtfertigt erscheint, daß die von anderen Autoren durch milde schwefelsaure Hydrolyse erhaltene Thyminsäure keine einheitliche Substanz ist, sondern ein Gemisch von Thymin- und Cytosinnucleotiden darstellt. S. J. Thannhauser und B. Ottenstein isolierten

Thyminhexosephosphorsäure.

Zusammensetzung: $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{P}$.

Derivate: Brucinsalz $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{P}(\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2)_2$. Schmelzpunkt $190-192^\circ$. Leicht löslich in 96 proz. Alkohol. Wird aus 35 proz. Alkohol umkristallisiert.

Thyminhexosediphosphorsäure.

Zusammensetzung: $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_{13}\text{N}_2\text{P}_2$.

Derivate: Brucinsalz $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_{13}\text{N}_2\text{P}_2(\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2)_2$. Schmelzpunkt $186-187^\circ$. Sehr leicht löslich in 96 proz. Alkohol. Wird aus 30 proz. Alkohol umkristallisiert.

Cytosinhexosephosphorsäure.

Zusammensetzung: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{N}_3\text{P}$.

Derivate: Brucinsalz $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_9\text{N}_3\text{P}(\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2)_2$. Schmelzpunkt $215-216^\circ$.

Cytosinhexosediphosphorsäure.

Zusammensetzung: $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_{12}\text{N}_3\text{P}_2$.

Derivate: Brucinsalz $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_{12}\text{N}_3\text{P}_2(\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2)_2$. Schmelzpunkt $200-202^\circ$. Wird aus 35 proz. Alkohol umkristallisiert.

Thannhauser und Ottenstein¹⁾ schließen aus dem gleichzeitigen Auftreten von Thymin- und Cytosinmono- und Diphosphorsäuren, daß im ursprünglichen Thyminnucleinsäuremolekül die Pyrimidinnucleotide durch eine Phosphorsäurebrücke verbunden sein müssen.

Guanylsäure (aus Pankreas).

Zusammensetzung: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_3\text{P}$. Identisch²⁾ mit der Guanylsäure, die von Levene und Jones und B. E. Read aus der Hefenucleinsäure isolierten gewonnen wurde.

Vorkommen: In der Pankreasnucleinsäure.

Darstellung³⁾: Bei schonender Verarbeitung des Nucleoproteids gelingt es, eine Guanylnucleinsäure in der Form ihres Na-Salzes zu isolieren, welches durch Einwirkung von verdünntem Alkali in Guanylsäure und in eine echte, aus einem Tetranucleotid bestehende Nucleinsäure zerlegt wird. Die Guanylnucleinsäure kann somit als Pentanucleotid aufgefaßt werden, in welchem die Guanylsäure die Rolle des 5. Nucleotides einnimmt. Die Art der Verkettung von Guanylsäure und Nucleinsäure ist nicht näher bestimmt worden. Die Molekulargröße wird zu 1760 berechnet und angenommen, daß ihr Na-Salz 5 Äquivalente Na enthält.

Zur Vermeidung einer Hydrolyse ist es nötig, bei der Darstellung der Guanylnucleinsäure das Nucleoprotein nicht durch Alkali, sondern durch Pankreasferment aufzuschließen. Die

¹⁾ S. J. Thannhauser u. B. Ottenstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **114**, 39 [1921].

²⁾ B. E. Read, Journ. of Biolog. Chem. **31**, 47 [1920].

³⁾ R. Feulgen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 147 [1920].

Verdauung des Proteids erfolgt bei Gegenwart von Toluol im Brutschrank durch Zusatz von 0,5% Pankreatin Merck. Nach einigen Tagen fällt man die Verdauungsflüssigkeit mit Alkohol. Das abgeschiedene Produkt zeigt die Eigenschaften einer Nucleinsäure, ist jedoch noch mit einem basischen Körper verunreinigt, dessen Anwesenheit bedingt, daß das Produkt aus wässriger Lösung mit Essigsäure fällbar ist. Zur Reinigung eignet sich doppelte Umsetzung mit Krystallviolett, wobei das in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Farbsalz der Nucleinsäure entsteht. Das in wässriger Lösung ausfällbare Farbsalz wird in Alkohol gelöst, worauf sich mit alkoholischer Na-Acetatlösung das Na-Salz der Nucleinsäure wieder abscheiden läßt. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Füllen mit Alkohol läßt sich der Farbstoff vollständig entfernen. Die Entfernung des basischen Körpers gelingt auch, wenn man das Rohprodukt bei niedriger Temperatur in Alkali löst und mit Alkohol fällt. Das durch Kombination beider Methoden erhaltene Na-Salz der Guanylnucleinsäure liefert bei der Spaltung H_3PO_4 , Lävulin-säure, Guanin, Adenin, Cytosin und Thymin. Die Biuretreaktion ist negativ, auf Zusatz von Mineralsäure scheidet sich die freie Säure ab. (Unterschied von Guanylsäure.) Das Na-Salz ist in 20proz. Na-Acetatlösung leicht löslich und kann so vom guanylsauren Na getrennt werden. Mit Phloroglucin und HCl zeigt sich eine echte Pentosereaktion. Bei der Darstellung mit HCl entsteht mehr Furfurol als bei einer gewöhnlichen Nucleinsäure. E. Hammersten¹⁾ beschreibt diese Substanz als „Guanylnucleinsäure“. Der Quotient N : P dieser „gekoppelten“ Nuclein-säure sowie ihres Na-Na-Salzes war 1,88 und stimmt überein mit der Verbindung aus 2 Mol. Guanylsäure und 1 Mol. Tetranucleotid²⁾.

Physikalische Eigenschaften: Das neutrale Na-Salz der Guanylnucleinsäure dreht stark rechts. $[\alpha]_D^{20} = \text{ca.} + 50^\circ$. Nach Zusatz von NaOH zeigt sich die schwache Linksdrehung und nach Abstumpfung des Alkalis tritt wieder die ursprüngliche starke Rechtsdrehung auf. Die anfänglich beobachtete Rechtsdrehung ist eine Resultante aus der starken Rechtsdrehung der Pankreasnucleinsäure und der schwachen Linksdrehung der Guanylsäure. Nach Zusatz von NaOH bleibt nur die schwache Linksdrehung der Guanylsäure bestehen, während die Rechtsdrehung der Pankreasnucleinsäure wie das Rotationsvermögen aller anderen echten Nuclein-säuren verschwindet.

Derivate: Krystallinisches Natriumsalz der Guanylsäure³⁾ $Na_3C_{10}H_{11}O_8P$. Die Iso-lierung beruht auf der Tatsache, daß sich die im Nucleoproteid des Pankreas als Guanyl-nucleinsäure (Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 147) vorhandene Guanylsäure nach der alkoholi-schen Spaltung der gepaarten Nucleinsäure in in Wasser leicht lösliches tertiäres Na-Salz $Na_3C_{10}H_{11}O_8P$ überführen läßt, das sich auf Zusatz von Alkohol als krystallinisch erstarrende Masse abscheidet. Der Eintritt des dritten Äquivalenten Na erfolgt in der 1-Stellung des Guaninrestes. Das Salz ist analog dem früher (Zeitschr. f. physiol. Chemie **104**, 189) beschrie-benen quaternären Na-Salz der gewöhnlichen Nucleinsäuren.

Nucleoside.

Verhalten im menschlichen Stoffwechsel: S. J. Thannhauser und A. Bommes⁴⁾ injizierten gesunden Menschen Guanosin, Adenosin und Inosin intramuskulär. Die Unter-sucher fanden, daß 70—100% dieser Substanzen als Harnsäure im Harn zur Ausscheidung kommen. Thannhauser und Bommes nehmen an, daß die Desamidierung und die Oxy-dation der Nucleotide im intermediären Stoffwechsel bei intakter Purinzuckerbindung bis zum Xanthosin sich vollzieht und erst bei der Oxydationsstufe des Trioxypurins (Harnsäure) das Nucleosid auseinanderfällt. In einer neuen Untersuchung bei Verdauung der Nucleoside Adenosin und Guanosin mit menschlichem Leberbrei konnten Thannhauser und Ottenstein⁵⁾ zeigen, daß in der Verdauungsflüssigkeit schon nach kurzer Zeit die freien desamidierten Purine Hypoxanthin und Xanthin auftreten und nicht die erwarteten Nucleoside. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß auch im intermediären Stoffwechsel die Purinzuckerverbindung bei der Desamidierung bereits auseinanderfällt und die Oxydation zur Harnsäure sich an den freien Purinen Hypoxanthin und Xanthin vollzieht. J. Rother⁶⁾ wiederholte die Versuche von

¹⁾ E. Hammersten, Zeitschr. f. physiol. Chemie **109**, 141 [1920].

²⁾ R. Feulgen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 147 [1920].

³⁾ R. Feulgen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **111**, 257 [1921].

⁴⁾ S. J. Thannhauser u. A. Bommes, Zeitschr. f. physiol. Chemie **91**, 336 [1914].

⁵⁾ S. J. Thannhauser u. B. Ottenstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **114**, 17 [1921].

⁶⁾ J. Rother, Zeitschr. f. physiol. Chemie **110**, 245 [1920].

Thannhauser und Bommes und fand, daß nach Injektion von Guanosin 50—80% der diesen Substanzen entsprechenden Harnsäure ausgeschieden wird.

Läßt man die Bakterienflora¹⁾ des menschlichen Darmes auf die Nucleoside Guanosin und Adenosin einwirken, so wird der Purinring aufgespalten und der in den Purinen enthaltene Stickstoff als NH_3 entbunden. Durch diese purinspaltende Eigenschaft der Darmbakterien wird bei der oralen Darreichung von Purinen im Stoffwechselversuch eine intermediäre Urikolyse vorgetäuscht. Eine intermediäre Urikolyse konnte bisher nicht nachgewiesen werden.

Auch der Gichtkranke scheidet die den injizierten Nucleosiden entsprechende Menge von Harnsäure allerdings verschleppt und langsamer als der Normale aus.

Physikalische Eigenschaften²⁾: **Adenosin**. $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser — 60°, in 10proz. HCl — 43,5°, in 5proz. NaOH — 68,5°. **Uridin**. $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser + 4°, in 10proz. HCl + 5°, in 5proz. NaOH — 6°.

Synthetische Glucoside der Purine. „Künstliche Nucleoside“ (Bd. IX, S. 254).

E. Fischer³⁾, B. Helferich und M. v. Kühlwein⁴⁾ haben in einer Reihe von Arbeiten die synthetische Darstellung von Glucosiden der Purine beschrieben. Die synthetischen Körper stehen mit den Abbauprodukten der Nucleinsäuren, den Nucleosiden, in engem Zusammenhang, da sie als „künstliche Nucleoside“ aufzufassen sind.

Darstellung: Die Darstellung von Glucosiden der Purinreihe⁵⁾ und deren Derivaten wird dadurch gekennzeichnet, daß man Metallsalze der Purine oder ihre Derivate auf Acidyhalogen-glucosen oder entsprechende Derivate anderer Zucker zweckmäßig in Gegenwart indifferenten organischer Lösungsmittel in der Wärme einwirken läßt und die so entstandenen Acyldypuringlucoside gegebenenfalls durch nachfolgende vorsichtige Verseifung in die freien Glucoside überführt.

Tetraacetyltheophyllin-d-galaktosid⁴⁾.

Zusammensetzung: $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5[\text{COCH}_3]_4$.

Darstellung: Durch kurzes Kochen von Acetobromgalaktose mit bei 120° getrocknetem Theophyllinsilber in wasserfreiem Xylol und Fällen des Filtrates mit PAe.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt 135—137° (korr.) nach Sintern von 131° an. In Alkohol, Eisessig und Wasser in der Kälte ziemlich schwer löslich, wenig löslich in Äther, sehr wenig löslich in PAe, sonst leicht löslich. $[\alpha]_D^{20} = 13,97^\circ$ (0,2063 g in 6,1306 g Toluollösung). Reduziert heiße Fehlingsche Lösung nicht. Wird durch Kochen mit 10proz. HCl ziemlich rasch gespalten.

Theophyllin-d-galaktosid.

Zusammensetzung: $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6$.

Darstellung: Aus der Acetylverbindung durch Aufbewahren mit methylalkoholischer NH_3 bei 0° und Eindampfen bei 30°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus Alkohol, krystallisiert aus Wasser mit wechselnden Mengen Wasser. Schmelzpunkt bei 251° (korr.) unter Zersetzung nach Sintern von 248° an $[\alpha]_D^{20} = 23,45^\circ$ (0,1023 g in 2,5634 g wässriger Lösung). Reduziert heiße Fehlingsche Lösung nicht. Wird durch heißes HCl ziemlich rasch gespalten.

¹⁾ S. J. Thannhauser u. H. Dorfmueller, Zeitschr. f. physiol. Chemie **102**, 148 [1918].

²⁾ P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **41**, 183 [1920].

³⁾ E. Fischer, B. Helferich u. P. Ostmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 873—886 [1920].

⁴⁾ Farbenfabrik Fr. Bayer, Leverkusen, 15. I. 29.

⁵⁾ B. Helferich u. M. v. Kühlwein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 17—22 [1920].

Tetraacetyltheobromin-d-galaktosid.

Zusammensetzung: $C_7H_7O_2N_4 \cdot C_6H_7O_5(COCH_3)_4$.

Darstellung: Durch Kochen von Theobrominsilber mit Acetobromgalaktose und trockenem Toluol unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle aus Aceton und Alkohol. Schmelzpunkt 208° unter Braunfärbung nach Sintern von 205° an. Leicht löslich in Acetylen-tetrachlorid, ziemlich leicht löslich in Essigester, leicht in Alkohol, Aceton, Benzol, Toluol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{25} = +9,76^\circ$ (0,0961 g in 11, 2504 g (Chlorof. Lösung). Reduziert heiße Fehlingsche Lösung.

Theobromin-d-galaktosid.

Zusammensetzung: $C_7H_7O_2N_4 \cdot C_6H_7O_5$.

Darstellung: Aus der Acetylverbindung durch Aufbewahren mit methylalkoholischer NH_3 bei 0° und Eindampfen bei 20° .

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln mit 2 H_2O aus Wasser + Aceton. Bräunt sich im wasserhaltigen und wasserfreien Zustand bei 150° und verkohlt bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser unter Abscheidung von Theobromin, mäßig löslich in heißem Alkohol, sonst wenig löslich. Eine Lösung von 0,0244 g in 1,5 cem Wasser drehte sofort nach der Auflösung im 0,5-dm-Rohr $0,13^\circ$ nach links. Reduziert heiße Fehlingsche Lösung.

Triacetyltheophyllin-l-arabinosid¹⁾.

Zusammensetzung: $C_7H_7O_2N_4 \cdot C_5H_6O_4(COCH_3)_3$.

Darstellung: Beim Kochen von Triacetyl-bromarabinose mit trockenem Theophyllin-silber in Xylol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Plättchen aus CH_3OH . Schmelzpunkt nach Sintern bei $214\text{--}216^\circ$. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich wenig löslich in Alkohol, Essigester, Benzol, leichter in Aceton, leicht löslich in Chloroform. $[\alpha]_D^{25}$ in Acetylen-tetrachlorid $= +43,34^\circ$ (0,2013 g in 3,4544 Lösung).

Theophyllin-l-arabinosid.

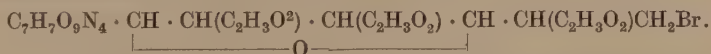
Zusammensetzung: $C_7H_7O_2N_4 \cdot C_5H_6O_4$.

Darstellung: Aus der Acetylverbindung durch Aufbewahren mit methylalkoholischer NH_3 bei 0° und Einengen bei $30\text{--}35^\circ$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln. Färbt sich von 245° an dunkel, schmilzt bei $276\text{--}277^\circ$ zu einer braunen Flüssigkeit. Mäßig leicht löslich in Wasser, ziemlich wenig löslich in CH_3OH , Alkohol, Aceton, sonst sehr wenig löslich. $[\alpha]_D^{18} = -33,66^\circ$ (0,0483 g in 2,0704 wässriger Lösung). Wird durch verdünnte HCl ziemlich rasch gespalten. Reduziert heiße Fehlingsche Lösung nicht.

Triacetyl- β -theophyllin-d-glucosid-6-bromhydrin²⁾.

Zusammensetzung:



Darstellung: Durch Kochen von Theophyllinsilber mit Acetodibromglucose in Xylol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Büschelförmig angeordnete Nadelchen aus Alkohol; Ausbeute 78% der Theorie. Schmelzpunkt $193\text{--}194^\circ$ (korr.), leicht löslich in Eisessig,

¹⁾ B. Helferich u. W. v. Kühlwein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 17—22 [1920].

²⁾ E. Fischer, B. Helferich u. P. Ostmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 873—886 [1920].

Chloroform, heißem Alkohol, wenig löslich in CH_3OH , Äther, Wasser, sehr wenig löslich in PAe und Lauge. $[\alpha]_D^{18} = -9,92^\circ$ (0,229 g in 3,2055 g Acetylentetrachloridlösung). Reduziert heiße Fehlingsche Lösung nicht und wird durch heiße verdünnte Säuren hydrolysiert.

β -Theophyllin-d-glucosid-6-bromhydrin.

Zusammensetzung: $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_4\text{Br}$.

Darstellung: Aus dem Triacetat durch methylalkoholische NH_3 .

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen mit 2,5 H_2O aus wasserhaltigem Aceton, Schmelzpunkt 217° (Zers.), leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in CH_3OH , Alkohol und Aceton, sehr wenig löslich in Äther, PAe, Chloroform und Benzol. $[\alpha]_D^{13} = -18,99^\circ$ (0,0573 g in 3,4819 g wässriger Lösung); $[\alpha]_D^{18} = -13,87^\circ$ (0,0352 g in 2,7251 g nur salzsaurer Lösung). Heiße Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. Wird durch heiße Säuren gespalten. Schmeckt sehr bitter.

Triacetyl- β -theophyllin-d-isorhamnosid.

Zusammensetzung: $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$.

Darstellung: Aus Triacetyltheophyllin-d-glucosid-6-bromhydrin durch Zn und 50 proz. Essigsäure auf dem Wasserbade. Ausbeute 78% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle aus Alkohol, Schmelzpunkt 230° (korr.) nach kurzem Sintern; leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig und heißem Alkohol, leicht in Essigester und Benzol, sehr wenig löslich in Wasser und PAe. Zeigt weder in Acetylentetrachlorid noch in Essig wahrnehmbare Drehung.

β -Theophyllin-d-isorhamnosid.

Zusammensetzung: $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4$.

Darstellung: Aus dem Acetylderivat und alkoholischer NH_3 ; Ausbeute 83% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle aus Essigester, Schmelzpunkt 245° (korr.), leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aceton und Essigester, sehr wenig löslich in Benzol, Chloroform und Äther $[\alpha]_D^{16} = -22,27^\circ$ (0,1027 g in 2,0445 g wässriger Lösung). Reduziert Fehlingsche Lösung nicht und wird durch die verdünnten Säuren gespalten.

Purinsubstanzen (Bd. IX, S. 262).

Von

S. J. Thannhauser-München.

Vorkommen: In englischen Bieren¹⁾ sind 25,8—52,4% des Ges.-N als Purinverbindungen vorhanden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Es konnte festgestellt werden, daß gewisse Stoffe der Puringruppe²⁾, Hypoxanthin, Guanin, Guanosin, Xanthin, 8-Methylxanthin, Theobromin und seine Salze Coffein, 8-Methylcoffein, Oxycoffein eine ausgesprochene Photophosphoreszenz zeigen.

Auch in den Leuchtkörpern von Photoblepharon²⁾ palpebratum (Knochenfisch) und in der Leuchtsubstanz von Scoliophanes brassipes (Tausendfüßler) konnte ein Auftreten von Guanin nachgewiesen werden, woraus der Verfasser schließt, daß die Biolumineszenz an den Abbau der Purine gebunden sei.

Physiologische Eigenschaften: Bei der Untersuchung³⁾ zentraler und peripherer Gefäßwirkungen am Frosche ergab sich bei der Prüfung der Purinkörper auf die Weite der Hautmuskelfäße, daß Coffein, Theobromin und Harnsäure die Vasomotorenzentren des Frosches im Sinne des Gefäßverengung erregen. Bei Guanin erwies sich der gefäßverengende Effekt als stärker.

Pharmakologische Eigenschaften: Die Diuretica der Purinreihe⁴⁾ (Coffein, Coff. natr. benz., Theophyllin, Theoph. natr. acet.) besitzen eine Wirkung auf den Gewebsaustausch, die sich in einer absoluten Verminderung des Wassergehaltes und einer noch darüber hinausgehenden prozentualen Verminderung der Kochsalzkonzentration des Blutes ausdrückt. Hierdurch erklärt sich die Tatsache, daß in der Purinkörperdiurese dem ausgesprochenen polyurischen Anfangsstadium ein ausgesprochen oligurisches Spätstadium folgt, bzw. daß vermehrte Purinkörperinjektionen die Diurese hemmen, sogar zum Stillstand bringen. Während des polyurischen Stadiums, d. h. während der eigentlichen Theophyllindiurese kommt es nie regelmäßig und nie deutlich zu einer Verminderung des NaCl-Gehaltes des Blutes, der im allgemeinen auch eine Verminderung der NaCl-Konzentration des Urins entspricht. Während des oligurischen Stadiums, d. h. im Anschluß an die Theophyllindiurese, gehen die NaCl-Konzentration des Urins und die NaCl-Konzentration des Blutes langsam auf ihr Normalmaß zurück. — der NaCl-Gehalt des Urins sogar noch vielfach darüber hinaus.

Der Wassergehalt des Blutes zeigt während des diuretischen Stadiums der Wasserausschwemmung durchweg eine hochgradige Verminderung, um sich im oligurischen Stadium langsam auf sein normales Niveau zu heben. An den nierenlosen Tieren trat nach Darreichung von Theophyllin eine absolute Verminderung des Wassergehaltes und eine noch darüber hinausgehende Verminderung des NaCl-Gehaltes des Blutes ein.

Nach diesen Feststellungen⁴⁾ muß den Purinkörpern eine direkte Wirkung auf den Gewebsaustausch zugeschrieben werden. Man braucht die Eindickung des Blutes und die Verminderung des NaCl-Gehaltes nicht als eine bloße Folge der Diurese anzusehen, da sie auch bei der

1) John Smith Skarpe, Biochem. Journ. **11**, 101—111.

2) Rob. Heller, Internat. Zeitschr. f. Biol. **3**, 106—121.

3) A. K. D. Schmidt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **85**, 137—151.

4) Paul Spiro, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **84**, 123—154 [1919].

Ausschaltung der Nieren (Nephrektomie) stattfindet. Mit dieser direkten Blutwirkung der Purinkörper kombiniert sich die diuretische Nierenwirkung. Hierdurch unterscheidet sich die Purindiurese von der Wasserdiurese. Bei dieser findet ein Zuströmen aus dem Gewebe nach dem Blute statt, bei jener ein Ausströmen aus dem Blute. Wahrscheinlich ist die Wirkung der Purinkörper auf den Wasser- und NaCl-Gehalt des Blutes zentraler Natur.

Rosenthaler¹⁾ stellte Quecksilberoxydulverbindungen basischer Purinderivate (Theobromin, Theophyllin, Coffein) her. Die Prüfung der neuen Verbindungen im Tierexperiment bei venöser und subcutaner Injektion ergab, daß es sich um wenig giftige und deshalb medizinisch verwendbare Stoffe handelt. Sie eignen sich zur Bekämpfung der Spirochätenerkrankungen und Spirillosen. Da Purinderivate gegen die schädlichen Wirkungen der Quecksilbertherapie sich als nützlich erwiesen haben, so ist den neuen Kombinationen eine besondere Wirkung zuzusprechen.

Nachweis und Bestimmung der Purinkörper: Bauer²⁾ fand nach der histochemischen Methode Purin bzw. Silberkörnchen in der Haut, Nebennierenrinde, Leberzellen, Zellen der sympathischen Ganglien, häufig in den Epithelzellen der gewundenen Nierenkanälchen. Daß dies wirklich Purinkörper und nicht andere Ag-bindende Substanzen sind, kann aber nicht bewiesen werden.

Nach Graves und Kober³⁾ können Xanthin, Hypoxanthin, Adenin, Guanin und Harnsäure in Harn schnell und genau mittels des Nephelometers bestimmt werden. Zur Bestimmung des gesamten koagulierbaren Proteins aus Blut erwiesen sich 5 Vol. 3proz. Sulfosalicylsäurelösung als sehr geeignet. Durch 1—2 Minuten langes Zentrifugieren nach der Ausfällung mit Sulfosalicylsäure kann die Hauptmenge entfernt werden, durch Schütteln der klaren Flüssigkeit mit wenig Talkum zur Zusammenballung des suspendierten Proteins kann eine klare Lösung in 5—10 Minuten erhalten werden.

Feulgen⁴⁾ gelang die Reindarstellung der Purinbasen (Adenin + Guanin) nach huminfreier Spaltung. Nach der üblichen hydrolytischen Methode bestehen große Schwierigkeiten, bedingt durch die Umwandlung des im Nucleinsäure-Mol. enthaltenen zersetzlichen Kohlenhydrates in Huminsubstanzen und durch die Komplikationen, welche sich bei der Trennung des Adenins und Guanins durch NH_3 einstellen können. Eine Umgehung dieser Schwierigkeiten ist nur möglich, wenn man die Hydrolyse bei schwach alkalischer oder schwach saurer Reaktion in Gegenwart von schwefligsauren Salzen vornimmt. Dieses Verfahren gestattet eine vollständige Aufspaltung der Nucleinsäure ohne die geringste Huminbildung und eine automatische vollkommene Trennung des Guanins und Adenins, welche dabei in einer Ausbeute von 95, bzw. 80—86% isoliert werden können. Auch Thymin läßt sich aus der Hydrolysenflüssigkeit gewinnen, jedoch kein Cytosin. Liegt eine unbekannte Nucleinsäure vor, so muß man erst die Dauer der Hydrolyse bei einer bestimmten Temperatur erproben, um einerseits die Hydrolyse vollständig zu gestalten, andererseits sekundäre Zersetzungen der abgespaltenen Purinbasen auszuschließen. Zur Vorprobe werden 0,5 g nucleinsaures Na in einem Röhrchen mit 5 cem der verdünnten Sulfidlösung gelöst und das Rohr nach dem Zuschmelzen 5 Stunden auf 160° erhitzt. Aus der mit NH_3 stark alkalisch gemachten Hydrolysenflüssigkeit werden die anorganischen Phosphate mit Magnesiamischung ausgefällt. Das Filtrat wird fast zur Trockne eingedampft, nach Neumann mit etwa 30 cem Säuremischung verascht, mit 150 cem Wasser verdünnt, mit 50 cem 50proz. NH_4NO_3 versetzt und sodann 20 cem 10proz. Ammoniummolybdatlösung zugefügt. Das Ausbleiben eines Niederschlages beweist die Abwesenheit von organisch gebundener Phosphorsäure und damit eine genügende Hydrolyse. Zur quantitativen Bestimmung genügen Mengen von 1—5 g nucleinsaurem Na, 5 g nucleinsaures Na werden in 35 cem Wasser gelöst, 15 cem käuflicher NaHSO_3 -Lösung zugesetzt und die Flüssigkeit in einem Kölbchen aus Jenenser⁴⁾ Glas eingeschmolzen. Man erhitzt im Autoklav 5 Stunden auf 160°. Nach dem Abkühlen scheidet sich das Guanin innerhalb einiger Stunden fast vollständig ab und kann auf ein vorgewogenes, mit verdünnter NaHSO_3 -Lösung gewaschenes Filter abgesaugt und ausgewaschen werden. Die Menge des Filtrats soll etwa 150 cem betragen. Das amorphe Guanin (0,51 g) läßt sich aus der zwanzigfachen Menge heißer 10proz. H_2SO_4 in charakteristisches krystallisiertes Guaninsulfat überführen. Zur Isolierung des Adenins wird das Filtrat vom Guanin in 20 cem 50 Vol.-Proz. konzentrierter H_2SO_4 versetzt und ohne Rücksicht

¹⁾ L. Rosenthaler u. Arth. Abelman, Kl. 12 p, Nr. 282 376 [31. Dez. 1913].

²⁾ Erwin Bauer, Virchows Archiv 228, 126—132 [1921].

³⁾ S. S. Graves u. P. A. Kober, Journ. of Amer. Chem. Soc. 37, 2430—2447 [1916].

⁴⁾ R. Feulgen, Zeitschr. f. physiol. Chemie 102, 244—251 [1918].

auf den sich milchig abscheidenden Niederschlag mit 10 g Phosphorwolframsäure in 50 ccm Wasser gelöst, vollständig ausgefällt. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde wird der Niederschlag auf einem mit Talkum gedichteten Filter abgesaugt und mit 100 ccm 10proz. H_2SO_4 , die 1 g Phosphorwolframsäure enthält, ausgewaschen. Die Phosphorwolframsäureverbindungen werden mit heißer $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung zersetzt. Bei Zugabe von Phenolphthalein zeigt bleibende Rotfärbung vollständige Umsetzung an. Das Filtrat macht man mit H_2SO_4 Ba-frei, konzentriert auf 100 ccm, neutralisiert mit NaOH bis eben zur Rotfärbung und säuert dann mit H_2SO_4 wieder schwach an. Die heiße Lösung wird auf 1,5 g feinpulverisiertes Ag_2SO_4 gegossen. Der hierbei sich abscheidende dichte Niederschlag von Ag_3SO_4 -Adenin wird nach $\frac{1}{2}$ Stunde abgesaugt und mit Ag_2SO_4 -Lösung gewaschen, mit 100 ccm Alkohol und HCl zersetzt und vom AgCl abfiltriert. Die salzsaurer Lösung des Adenins wird in NaOH neutralisiert, auf 100 ccm eingedampft und auf 2 g Pikrinsäure gegossen. Diese gibt eine Lösung, worauf sich bald krystallisiertes Adeninpikrat (1,014 g) abscheidet.

Nachweis und Bestimmung von gebundenen und freien Purinen im menschlichen Blut und Eiterserum nach Thannhauser und Czoniczer¹⁾ beruht auf der Anwendung des Krüger-Schmidtschen Verfahrens in dem mit Uranylacetat entweißten Serum. Die gebundenen Nucleotide ergeben sich als Differenz des gesamten Purin-N und des freien Purin-N. Zur Bestimmung der gesamten Purine wird das Serum bei schwach essigsaurer Reaktion unter Zusatz von Sulfosalicylsäure entweißt und dann nach Krüger-Schmidt behandelt. — Bestimmung der freien Purine: 40 ccm Serum werden mit gleichen Teilen destilliertem Wasser und 1,55proz. Uranylacetatlösung versetzt. Vom klaren, eiweißfreien Filtrat werden 60 ccm in einem Becherglas von 200 ccm auf etwa 15 ccm konzentriert. Man versetzt mit etwa 0,5 g Na-Acetat und 1 ccm 40proz. NaHSO_3 -Lösung, kocht auf und fügt zur siedenden Lösung 1 ccm 10proz. CuSO_4 -Lösung. Nach 3—4 Minuten Kochen läßt man die Flüssigkeit erkalten und spült sie mit dem Niederschlag in ein 50-ccm-Zentrifugierglas. Der abzentrifugierte Niederschlag wird wiederholt mit Wasser gewaschen und im Mikrokjeldahlapparat mit 1 ccm konzentrierter H_2SO_4 , etwas CuSO_4 und K_2SO_4 verascht. Das gebildete NH_3 wird in $\frac{1}{100}$ n-HCl destilliert. Durch das Uranylacetat werden sämtliche gebundenen Purinbasen ausgefällt. Mit CuSO_4 und NaHSO_3 fallen freie Purinbasen bzw. Harnsäure vollständig, jedoch nicht Kreatinin, Glykoll, Alanin und Albumosen. Das Verfahren ist also einwandfrei und liefert bei Bestimmung in Blutserum Werte, die übereinstimmen mit der nach dem colorimetrischen Verfahren ermittelten Harnsäure.

Bestimmung der gebundenen Nucleotide¹⁾ im Blutserum. 30 ccm Serum werden mit 55 ccm Wasser verdünnt, kurz aufgeköcht und während des Kochens mit 5 ccm 20proz. Sulfosalicylsäure versetzt. Die koagulierte, in Eis gekühlte Lösung wird filtriert. 50 ccm des Filtrates werden in einem 20-ccm-Becherglas auf 15 ccm eingengt. Die Fällung mit $\text{CuSO}_4 + \text{NaHSO}_3$, sowie die N-Bestimmung mit Niederschlag erfolgt wie oben. Der Nucleotid-N im gesunden Serum beträgt pro 100 ccm Serum etwa 3 mg, der freie Purin-N 1—1,5 mg. In autolytischem Eiterserum stieg der Nucleotid-N auf 13 mg, der freie Purin-N auf 14 mg, von letzterem war jedoch nur 1,1 mg Harnsäure-N.

Enzyme des Purinstoffwechsels. Verschiedene Organe des amerikanischen Oposums²⁾ wurden in üblicher Weise in vitro und bei Gegenwart von Purinenzym untersucht. Es wurden nachgewiesen: Urikase in der Leber, Xanthinoxidase in der Leber und anscheinend auch in der Niere. Guanase in allen Organen.

Landmann³⁾ untersuchte das Verhalten der Harnsäure in Organextrakten mit Hilfe der Folinischen Methode, indem er Extrakte von Katzen-, Hunde-, Kaninchen- und Vogellebern und von Rindermilz ohne Zusatz oder unter Zusatz von Harnsäure, Guanin, Adenin, Xanthin und Hypoxanthin längere Zeit stehen ließ, wobei in einigen Fällen Luft durch die Extrakte hindurchgeleitet wurde; von Zeit zu Zeit, in der Regel täglich, wurde der Harnsäuregehalt der Extrakte auf colorimetrischem Wege bestimmt. Bei den Versuchen von Katzen-, Hunde- und Kaninchenlebern ließ sich in der Regel deutlich eine Harnsäurezerstörung, bei den Vogellebern und mit Rindermilz eine Harnsäurebildung nachweisen.

A. Kossowicz⁴⁾ konnte feststellen, daß Guanin und die Harnsäure als Nährböden für Schimmelpilze sich als brauchbar erwiesen.

¹⁾ S. Thannhauser u. E. Czoniczer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **110**, 307—320 [1921].

²⁾ Caldwell u. Weels, Journ. of Biolog. Chem. **19**, 279—283 [1914].

³⁾ Landmann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **92**, 416—444 [1914].

⁴⁾ A. Kossowicz, Biochem. Zeitschr. **67**, 391—399 [1914] Wien.

Jappeli¹⁾ zeigte, daß die durch Leberpreßsaft hervorgerufene Oxydation der Harnsäure in Gegenwart von NaBr in isotonischer Lösung gehemmt ist. Diese hemmende Wirkung auf die Urikase der Leber ist ein spezieller Fall von antifermentativen Eigenschaften des Bromions. Schittenhelm und Wieners²⁾ Angabe, daß in menschlichen Geweben Harnsäure überhaupt nicht oder nur in ganz geringer Menge auftritt, steht in Gegensatz zu dem Befund von Fine³⁾, der im menschlichen Blut, Muskulatur, Leber, Milz, Haut, Tonsillen, Pleura-, Ascites-, Perikardial- und Spinalflüssigkeit beträchtliche Mengen Harnsäure nachweisen konnte¹⁾. Ebenso sprechen die Befunde von H. G. Wells⁴⁾ dagegen, der bei einer nach 9tägiger Anurie an Sublimatvergiftung gestorbenen Frau im Blut, Leber, Darm und Gemenge verschiedener Organe nach Methode Krüger-Salomon nicht unbeträchtliche Mengen reiner Harnsäure zu isolieren vermochte.

Purinstoffwechselversuche am Tiere und am Menschen. Goldschmidt⁵⁾ verabreichte Kaninchen subcutan 2,8-Dioxy-6,9-dimethylpurin, Harnsäure und Xanthin; der Harn der Tiere wurde auf seinen Gehalt an Gesamt-N, Allantoin und Purinbasen untersucht. Die Versuche mit Xanthin ergaben keine eindeutigen Resultate. Harnsäure wurde zum Teil als Allantoin, zum Teil unverändert im Harn ausgeschieden. 2,6-Dioxypurin wurde fast völlig als solches wiederausgeschieden. Die methylierten Purine veranlaßten gleichfalls keine Steigerung der Allantoinausscheidung. Keines der genannten synthetischen Purine wirkte beim Kaninchen diuretisch.

H. Ackroyds⁶⁾ Purinstoffwechselversuche bei Ratten ergaben, daß der relativ hohe Betrag an ausgeschiedener Harnsäure bei den Ratten ein Zeichen eines sehr starken Purinstoffwechsels ist, dessen Hauptendprodukt Allantoin ist, wobei letzteres 15 mal mehr ausmacht, als die gesamten Purinbasen der Harnsäure zusammen. Selbst wenn man Ratten per os Hypoxanthin gibt, so werden 60% von dessen N-Gehalt als Allantoin ausgeschieden und nur 3% als Purin- und Harnsäure-N. Der Purinstoffwechsel der Ratten gleicht daher dem der niedrigen Säugetiere und nicht dem des Menschen.

Von Hammett⁷⁾ wurde der Gesamt-N, Harnstoff-NH₃-, Harnsäure- und Kreatininhalt des Harns von Katzen bei purinfreier und purinreicher Ernährung bestimmt. Bei purinfreier Kost wurde nur sehr wenig Harnsäure ausgeschieden (der Harnsäure-N betrug etwa 0,01% des Gesamt-N); bei purinreicher Kost war wesentlich mehr Harnsäure im Harn zugegen (etwa 0,1% des Gesamt-N war als Harnsäure-N vorhanden). Von der Harnsäure abgesehen, scheint die N-Ausscheidung bei der Katze denselben Gesetzen zu unterliegen wie beim Menschen.

La Fayette⁸⁾ ist der Ansicht, daß beim Menschen ein Teil der endogenen Harnsäure durch die Tätigkeit der Verdauungsdrüsen gebildet wird. Es folgt dies insbesondere aus der Tatsache, daß nach Eiweißaufnahme und nach Verabfolgung von Pilocarpin, welches auf die verdauenden Drüsen als Reizmittel wirkt, eine gesteigerte Harnsäureausscheidung beobachtet wird.

Die Angabe von Graham und Poulton, daß mit fettreicher Kost niedrige, mit kohlenhydratreicher Kost höhere Purinausscheidung einhergeht, wird beim Menschen (Selbstversuch) bestätigt⁹⁾ für die Ausscheidung von Harnsäure, beim Hunde für die von Allantoin. Dabei wurde auch die eiweißsparende Wirkung von Kohlenhydrat im Vergleich zu Fett bestätigt. Es ergaben sich gewisse Anzeichen für synthetische Purine von Harnsäure bzw. Allantoin bei kohlenhydratreicher Kost. Im menschlichen Harn war die Harnsäure nach Einführung von Glycerin, das auch als Eiweißsparer den Kohlenhydraten analog zu wirken scheint, vermehrt, im Hundeharn das Allantoin nach Na-Acetat. Na-Dicarbonat vermehrt die endogene Harnsäureausscheidung.

Lewis und Daisy¹⁰⁾ ernährten normale Menschen mit eiweißreicher, aber purinarmer Kost, die teils hohen, teils niedrigen Gehalt an Arginin und Histidin hatte. Es ergaben sich

¹⁾ Ant. Jappeli, Arch. di Farmacol. speriment. **19**, 529—534 [1915].

²⁾ Schittenhelm u. Wiener, Zeitschr. f. d. ges. experim. Med. **3**, 397 [1914].

³⁾ M. S. Fine, Journ. of Biolog. Chem. **23**, 471—473 [1915].

⁴⁾ H. G. Wells, Journ. of Biolog. Chem. **26**, 319—326 [1917].

⁵⁾ Sam. Goldschmidt, Journ. of Biolog. Chem. **19**, 83—104 [1914].

⁶⁾ H. Ackroyd, Biochem. Journ. **8**, 434—437 [1914].

⁷⁾ F. S. Hammett, Journ. of Biolog. Chem. **22**, 551—558 [1915].

⁸⁾ La Fayette, B. Mendel u. B. L. Stehle, Journ. of Biolog. Chem. **22**, 215—231 [1915].

⁹⁾ Nobuyoshi Umeda, Biochem. Journ. **9**, 421—438 [1916].

¹⁰⁾ H. B. Lewis u. E. Daisy, Journ. of Biolog. Chem. **36**, 1—7 [1919].

bei diesen beiden Ernährungstypen keine Unterschiede in der Menge der ausgeschiedenen Harnsäure.

Dieselben Verfasser¹⁾ fanden, daß beim vorher hungernden Menschen die Zufuhr von purinfreier Eiweißnahrung vermehrte Ausscheidung von Harnsäure verursachte. Da mehrere Gaben von Glykokoll, nacheinander am gleichen Versuchstage gegeben, jedesmal eine Steigerung bewirkten, wird die Wirkung der Aminosäuren als Ergebnis einer Anregung der Harnsäurebildung eher als einer schnelleren Ausscheidung von schon vorhandener Harnsäure aufzufassen sein. Sarcosin, das einen anderen Weg des Abbaus nimmt als die anderen Aminosäuren, war ohne Einfluß auf die Harnsäureausscheidung, ebenso Ammoniumchlorid und Harnstoff.

Die sekretorische Tätigkeit des Verdauungskanal wird durch Aminosäuren nicht angeregt. Der Ausfall der Versuche dürfte daher gegen die Annahme von Marçs²⁾ sprechen, daß die sekretorische Tätigkeit der Verdauungsdrüsen hauptsächlich für die vermehrte Harnsäureausscheidung nach Eiweißzufuhr verantwortlich sei. Die Wirkung ist wohl eher einer allgemeinen Anregung des Gesamtstoffwechsels durch bei der Verdauung der Eiweißkörper entstehende Aminosäuren zuzuschreiben.

Abelin und Blumenberg³⁾ fanden die endogene Ausscheidung von Harnsäure sowohl als von Purinbasen beim Gichtiger im 5-tägigen Hungerversuch keineswegs verändert; sie blieb ebenso hoch wie bei purinarmer Ernährung. Die Gesamt-N-Ausscheidung war bedeutend niedriger als sonst von Hungernden berichtet, obwohl das Körpergewicht der Versuchsperson das der anderen übertraf; in ihrem Verlauf glich sie dem der früheren Beobachtungen.

Von Baß⁴⁾ wurde festgestellt, daß bei Gichtigern die Harnsäurekonzentration der Gelenkflüssigkeit die des Blutes um das Vielfache übertrifft, während das Verhältnis bei Nichtgichtigern praktisch das gleiche ist. Er definiert das Wesen der Gicht als eine pathologische Dysfunktion der Gelenke und Knorpel, und zwar derart, daß aus dem Blute Harnsäure aufgenommen und als übersättigte Uratlösung an bestimmten Punkten und Oberflächen ausgeschieden wird. Bei Gichtigern besteht überhaupt ein gesteigertes Aufnahmevermögen für Harnsäure.

Gehalt des Blutes und der Spinalflüssigkeit an Purinen, Harnsäure und Allantoin. Es wurde der Harnsäuregehalt⁵⁾ des Blutes gesunder und kranker Menschen bei purinarmer und purinreicher Ernährung bestimmt. Während bei gesunden Personen die Aufnahme von purinreicher Nahrung ohne Einfluß auf den Harnsäuregehalt des Blutes blieb, war bei Kranken, insbesondere bei Nierenkranken, der Gehalt des Blutes an Harnsäure bei purinreicher Kost häufig beträchtlich höher als bei purinarmer Kost.

Von Myers und Fine⁶⁾ wurde das Blut von 20 an Nephritis leidenden Patienten auf seinen Gehalt an Trockensubstanz, Gesamt-N, Cl, Nichtprotein-N-Harnstoff, Harnsäure, Kreatin und Kreatinin untersucht. Der Gehalt des Blutes an Harnsäure betrug bis zu 0,027 g der an Kreatinin bis zu 0,0333 g in 100 ccm.

Es gelang, aus dem Blute⁷⁾ von Ochsen und Schweinen Allantoin in typischer Krystallform und mit dem richtigen Schmelzpunkt 232° zu isolieren, und zwar 4,7 mg aus 600 ccm Ochsenblut, 3,4 mg aus ebensoviel Schweineblut. Aus dem Blute vom Pferd und Schaf konnten ebenfalls nach dem Verfasser von Wiechowsky Krystalle erhalten werden, die als Allantoin anzusprechen sind, während im Menschenblut die Substanz nicht gefunden wurde. Diese Befunde entsprechen in großen ganzen den bei diesen Tierarten im Harn vorkommenden relativen Mengen von Allantoin.

Vergleichende Analysen⁸⁾ des Blutes und der Spinalflüssigkeit in 15 Fällen von Niereninsuffizienz und N-Retention verschiedenen Grades zeigen, wie zu erwarten, auch in der Spinalflüssigkeit eine Zunahme der N-haltigen Endprodukte und des Zuckers. Dabei beträgt die Konzentration des Harnstoffs in der Spinalflüssigkeit 88% von der des Blutes, die Kreatinkonzentration 46%, die der Harnsäure 5% und die des Zuckers 57%. Diese prozentigen Unterschiede entsprechen der Löslichkeit der genannten Substanzen in Wasser und anscheinend auch der Reihenfolge ihrer Diffusionsfähigkeit.

¹⁾ H. B. Lewis, M. G. Dum, E. Daisy, Journ. of Biol. Chem. **36**, 9—26 [1919].

²⁾ Marçs, Archiv slav. Biol. **3**, 20 [1919].

³⁾ L. Abelin u. M. Blumenberg, Biochem. Zeitschr. **81**, 1—13 [1917].

⁴⁾ Robert Baß u. R. Herzberg, Dtsch. Archiv f. klin. Med. **119**, 482—491 [1917].

⁵⁾ W. Denis, Journ. of Biol. Chem. **20**, 391—402 [1915].

⁶⁾ Vikt. Myers u. M. Fine, Journ. of Biol. Chem. **20**, 391—402 [1915].

⁷⁾ And. Hunter, Journ. of Biol. Chem. **28**, 369—374 [1917].

⁸⁾ Vikt. Myers u. M. Fine, Journ. of Biol. Chem. **37**, 239—244 [1919].

In 4 von 5 Kohlenoxydvergiftungen¹⁾ erwies sich der Harnsäuregehalt des Blutes verdoppelt, in einem Fall von Urikämie mäßig. Diese ist als regelmäßiges Symptom der Kohlenoxydvergiftung anzusehen.

Beim Stehen von Blutproben²⁾ im Brutschrank erfuhr der Gehalt an Harnsäure bald Zunahme, bald Abnahme, bald blieb er unverändert. Irgendeine Regelmäßigkeit dieses Verhaltens, etwa nach Vorliegen und Art von Krankheiten, ließ sich nicht feststellen. Beim Aufbewahren im Eisschrank oder nach vorherigem Inaktivieren des Blutes bei 56° blieben Veränderungen aus. Diese sind danach als Ergebnisse zweier entgegengesetzt wirkender Prozesse aufzufassen, die wahrscheinlich fermentativer Natur sind. Sie gehen ausschließlich in den Blutkörperchen vor sich.

Blutkörperchen und Blutserum von Ochsen und vom Huhn³⁾ wurden gesondert auf ihren Gehalt an Harnsäure untersucht. Das Blutserum vom Ochsen erwies sich als völlig frei von Harnsäure; die gesamte mit Ochsenblut auftretende Harnsäure ist in den Blutkörperchen enthalten. Im Gegensatz dazu war in den Blutkörperchen vom Huhn fast gar keine Harnsäure enthalten, sondern sie fand sich fast ausschließlich im Blutserum; dasselbe enthält etwa 0,0057% Harnsäure. Wird defibriniertes Ochsenblut in der im vorstehenden Referat angegebenen Weise auf Harnsäure untersucht, so fanden sich in 100 ccm etwa 0,5 mg. Wurde aber das nach der Behandlung mit kolloidem Fe sich ergebende Filtrat vor der weiteren Verarbeitung mit konzentrierter HCl gekocht, so ergab die Analyse einen Harnsäuregehalt von etwa 7 mg in 100 ccm. Frisches Ochsenblut enthält demnach sowohl freie wie gebundene Harnsäure, wurde das Blut nicht frisch, sondern nach mehrtägigem Stehen untersucht, so zeigte es einen höheren Gehalt an freier und einen entsprechend niedrigeren Gehalt an gebundener Harnsäure. Offenbar ist im Ochsenblut ein Enzym enthalten, welches die Harnsäure aus ihrer Bindung in Freiheit setzt. Im Hühnerblut war gebundene Harnsäure nicht nachzuweisen.

Die neueren Anschauungen⁴⁾ über das Verhalten der Harnsäure bei der Gicht haben dazu geführt, daß man Gichtkranken, um die Alkalität des Blutes keinesfalls zu erhöhen, verdünnte HCl verordnet. Da diese nach Meinung des Verfassers nur durch ihre H-Ionen wirkt, so müssen Essigsäure oder Essig in gleichem Sinne wirken. Auch gesunden Menschen sei Essig zu empfehlen, da er die Ausscheidung von harnsaurem Na in den Gelenken hindere. Als Stütze wird auch die Wirkung von Mitteln wie Aspirin herangezogen, durch deren Verseifung freie Essigsäure im Blute auftritt.

Die Harnsäure⁵⁾ kann im Blute vermindert sein infolge vermehrter Einnahme, vermehrter Bildung oder verkleinerter Ausscheidung. Bei der Leukämie handelt es sich um vermehrte Bildung. Bei der akuten und chronischen, nicht parenchymatösen, Nierenentzündung, bei arterieller Hypertension, bei HgCl₂-Vergiftung, bei malignen Tumoren und bei akuten Infektionskrankheiten wird die Harnsäure hauptsächlich durch verschlechterte Ausscheidung vermehrt. Harnsäure wird von allen N-haltigen Substanzen am schwersten ausgeschieden. Die Konzentrationsfähigkeit für sie beträgt nur das 20fache, in Fällen von Nierenentzündung kann sie nur 14fach sein. Bei Gicht kann die Harnsäuremenge im Blut von 2—3 mg auf 4—9 mg pro 100 ccm vermehrt sein. Purinfreie Diät kann die Harnsäurekonzentration des Blutes ein wenig verkleinern. Gewisse Pharmaka scheinen die Nieren instand zu setzen, in verstärktem Maße Harnsäure auszuschcheiden.

Es wurde jetzt gefunden⁶⁾, daß regelmäßige Erhöhung der Harnsäure im Blute bei Nephritiden, in 13 Fällen von Gicht, in denen fast immer auch starke Hypercholesterinämie bestand, bei nur seltener N-Retention und ähnlich bei Nephrolithiasis (24 Fälle). Da in den Fällen mit Erhöhung die Ambardsche Konstante erhöht ist, wird die Urikämie als Folge einer Retention angesehen. Es wird wahrscheinlich gehalten, daß beim Gichtigen die Wirkung der Nucleasen irgendwie beeinträchtigt ist und daß die dadurch bedingten Verhältnisse durch die bald einsetzende Nierenschädigung weiter verschlechtert werden. Den Sitz der Erkrankung sehen sie primär in der Leber. Der Harnsäurespiegel⁷⁾ im Blut morgens nüchtern wurde bei Infektionen, Ikterus, Gicht und akutem Rheumatismus meist annähernd normal gefunden, bei Nierenentzündungen manchmal, bei Arteriosklerotikern immer erhöht.

¹⁾ G. Czoniczer, Münch. med. Wochenschr. **67**, 1121 [1920].

²⁾ A. Bornstein u. Griesbach, Biochem. Zeitschr. **101**, 184—196 [1920].

³⁾ Stanley R. Benedict, Journ. of Biolog. Chem. **20**, 633—640 [1915].

⁴⁾ H. Haehn, Deutsche Essigindustrie **23**, 123 [1919].

⁵⁾ V. Myers, Journ. Laborat. Chem. Med. **5**, 490—501 [1921].

⁶⁾ A. Chauffard, P. Brodin u. A. Grigaut, Presse méd. **28**, 905—906 [1921].

⁷⁾ A. Chauffard, P. Brodin u. B. Grigaut, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **83**, 672—674 [1920].

Harnsäureausscheidung im Urin. Acht mit Schuppenflechte behaftete Patienten¹⁾ und zwei gesunde junge Leute erhielten längere Zeit hindurch fleischlose und eiweißarme Kost. Der Harn wurde auf seinen Gehalt an Gesamt-N, Kreatinin und Harnsäure untersucht. Die Harnsäureausscheidung war eine sehr niedrige und bei verschiedenen Individuen unter gleichen Bedingungen bezüglich Nahrung und Ruhe annähernd die gleiche.

Alkohol²⁾ steigert die Produktion der Harnsäure im ganzen a) der endogenen durch Schädigung der Körperzellen und der Urikolyse, b) der exogenen durch Schädigung der Urikolyse. — Alkohol kann trotz vermehrter Bildung die Ausscheidung der Harnsäure vermindern.

Erhöhter³⁾ Quotient (2 : 3,0) ist nur bei purinarmer Diät auf renale Insuffizienz zu beziehen, dann aber ein Frühsymptom von Nierenschädigung, die sich oft mit den gewöhnlichen Methoden noch nicht als Nephritis erkennen läßt. Es wird angenommen, daß die spätere anatomisch und klinisch manifeste Nephritis nur das Endstadium solcher Stoffwechselstörung und Ernährungsfehler ist, lassen aber andere ätiologische Faktoren (Infekte, Toxine) zu.

Die Ausscheidung⁴⁾ intravenös injizierter Harnsäure beim Nichtgichtigen steht in deutlicher Abhängigkeit zum Lösungsmittel der Harnsäure.

Nach intravenöser Injektion von harnsaurem Piperazin (0,5 g) werden vom Nichtgichtigen in den ersten 48 Stunden 86,2% ausgeschieden, mittlere Ausscheidung 52,2%. Nach Injektion von harnsaurem Na in übersättigter Lösung werden in den ersten 45 Stunden maximal nur 62,2% ausgeschieden, mittlere Ausscheidung 27%. Ursache dieses differenten Verhaltens wird nicht völlig geklärt. Die injizierte Harnsäure ist auch nach 8 Tagen nicht völlig ausgeschieden.

Wirkung von Pharmaka auf den Purinstoffwechsel. Das Krankheitsbild der Gicht⁵⁾ wird durch das sehr wenig lösliche Mononatriumsalz der Harnsäure erzeugt. Die medikamentöse Therapie der Gicht ist bestrebt, die Harnsäure im Körper zur Lösung zu bringen und zu eliminieren. Ein wirklicher Erfolg in dieser Hinsicht ist erst durch die Atophan-2-Phenylchinolin-4-Carbonsäure erzielt worden, als dessen wirksames Prinzip der Chinolinring anzusehen ist. Unter den Derivaten des Oxychinolins, deren therapeutische Wirksamkeit untersucht wurde, wurde der o-Oxychinolinsalicylsäureester als wirksamstes Gichtmittel gefunden. Nach Verabreichung⁶⁾ von Na-Salicylat oder Aspirin erfolgte regelmäßig unter dem Einfluß des Salicyls eine beträchtliche Abnahme des Harnsäuregehaltes des Blutes.

Bezüglich des Einflusses auf die Ausscheidung von Allantoin⁷⁾, teilweise auch auf die von Harnsäure wurden geprüft Halogensalze, CaCl_2 (—), As_2O_3 (+), PbCO_3 (+), Malonsäure NaCN (—), Chinin, Colchicin (nur Harnsäure +), Adrenalin (zuweilen +), β -Imidazolyläthylamin. (Als Versuchstiere wurden mit Grünfütter genährte Kaninchen und Hunde bei Cl-armer Kost benutzt.) Während die Steigerung des Gesamt-N sich leicht hervorrufen ließ, scheint der Nucleoproteinstoffwechsel, wie er durch die Bestimmung von Allantoin gemessen werden kann, schwer erregbar. Schilddrüsensubstanz vermindert die Ausscheidung von Allantoin in Harnsäure, selbst wenn diese von außen zugeführt wird, während Adrenalin wie angegeben, häufig steigert. Diese Verschiedenheit bedarf noch weiterer Aufklärung.

Griesbach und Samson⁸⁾ untersuchten die Wirkungsweise des Atophans auf den Purinstoffwechsel.

Die Versuche mit Bestimmung der Harnsäure im Blute nach Folin und Denis, im Harn nach Folin und Schaffer ergaben drei Gruppen von Befunden: 1. Es zeigt sich anfängliche Vermehrung der Blutharnsäure, die später abfällt, dabei gleichzeitig starke Mehrausscheidung im Harn; 2. Vermehrung der Ausscheidung im Harn ist deutlich nachweisbar, der Blutharnsäurespiegel erniedrigt; 3. Versuche unter Einfluß der Kriegsernährung 1918/19. Keine teilweise Abnahme, einmal Gleichbleiben des Harnsäurespiegels. Man kann danach sagen, daß bei normal Ernährten in der Regel zunächst eine Vermehrung der Harnsäure im Blute auftritt, die bei nicht purinfreier Ernährung sich mit fallender Tendenz über eine Reihe von Stunden erstrecken kann, bei dem kurze Zeit purinfrei Ernährten dagegen sehr rasch einem Abfall Platz macht. Außer Atophan kamen Abkömmlinge dieser Verbindung: Iriphan, Artamin, Hexophan in gleichem Ergebnis zur Verwendung.

1) G. Raizis, H. Dubin u. A. Ruiger, Journ. of Biolog. Chem. **19**, 473—485 [1914].

2) K. Krieger, Archiv f. d. ges. Physiol. **165**, 479—498 [1916].

3) H. Higley u. R. Upham, Arch. of int. med. **26**, 367—372 [1921].

4) M. Bürger, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. **87**, 392—405 [1921].

5) Brugsch u. Wolfenstein, Berl. klin. Wochenschr. **52**, 157—159 [1915].

6) M. Fine u. A. Chave, Journ. of Biolog. Chem. **21**, 371—375 [1915].

7) Julius Pohl, Biochem. Zeitschr. **78**, 200—223 [1917].

8) W. Griesbach u. G. Samson, Biochem. Zeitschr. **94**, 277—292 [1919].

In Bestätigung der Angaben von Baß¹⁾ wurde schon kurze Zeit nach intravenöser Einführung von Harnsäure nur noch ein geringer Bruchteil davon im Blute gefunden. Die Harnsäureabsorption in den hypothetischen Harnsäuredepots des Körpers scheint unter dem Einfluß von Atophan etwas erschwert zu sein. In keinem Falle wurde die unter neuen Bedingungen injizierte Menge auch nur annähernd quantitativ wieder ausgeschieden, während unter dem Einfluß von Atophan auch erheblich mehr ausgeschieden werden kann. Die Methodik der intravenösen Harnsäureinjektion kann nach diesen Ergebnissen, mit denen auch einzelne bereits vorliegende Angaben übereinstimmen, nicht benutzt werden, um das Fehlen einer Urikolyse zu beweisen. Auch über das Verhalten der Harnsäure im Blute nach der Injektion lassen sich auf diesem Wege eindeutige Ergebnisse nicht erhalten, da möglicherweise in den Werten außer präformierter und injizierter Harnsäure auch unter dem Einflusse der Injektion neugebildete enthalten sein kann²⁾.

Rosenberg³⁾ fand, daß die Menge der aus der künstlich durchströmten überlebenden Hundeleber ausgeschwemmten Purinstoffe durch Zusatz von Adrenalin und Atophan zur Durchblutungsflüssigkeit wesentlich gesteigert werden kann. Die durch die Pharmaka gesetzte Vermehrung betraf die Harnsäurefraktion. Kritische Betrachtungen führen nun zu dem Ergebnis, daß der Harnsäurezuwachs in der Hauptsache nicht von in dieser Zeit abgebauten Nucleinen, höchstwahrscheinlich auch nicht von freien Basen, die evtl. in früheren Durchblutungen aus dem Nuclein entstanden sein können, herrührt, sondern einer Atophanwirkung entspringt, die aber weder in primärer Oxydationsbeschleunigung noch -hemmung zu suchen ist. Das indifferente Verhalten des Atophans im Reagensglasversuch einerseits, seine Wirksamkeit am überlebenden Organ andererseits, drängen zu der Annahme, daß es auf die lebende Zelle einen Reiz ausübt: Es regt sie zur Hergabe ihres Harnsäurevorrates an. Daraus entspringt eine sekundäre Oxydationsbeschleunigung. In der mit Atophan versetzten Durchstromungsflüssigkeit nach der Durchblutung Oxyatophan durch die Diazoreaktion nachzuweisen, gelang nicht. — Es gibt vermutlich verschiedene Grade der Geschwindigkeit des intracellulären Transportes der Harnsäure beim Gesunden, von diesem eine zunehmend pathogenetische Verlangsamung bis zum trägen Strom des Gichtigers. — Ungeachtet des verschiedenen Endeffektes kann man annehmen, daß der primäre Mechanismus der Atophanwirkung bei Mensch und Hund übereinstimmt und daß die Berechtigung besteht, eine am isolierten tierischen Organ demonstrierte Zellbeeinflussung auf den Vorgang beim Menschen anzuwenden.

Starkenstein⁴⁾ bestätigte die Wirkung des Atophans bei gesunden, purinfrei ernährten Menschen die Harnsäureausscheidung zu steigern, die dann am folgenden Tage unter die Norm sinkt. Bei fortgesetzter Verabreichung der Substanz bleibt die Harnsäureausscheidung 2—3 Tage gesteigert, kehrt dann zur Norm zurück und kann trotz weiterer Atophangaben unter die Norm sinken. Die Steigerung der Ausscheidung kann nicht durch Mehrbildung von Harnsäure bedingt sein, denn beim Säugetier entspricht ihr keine Mehrausscheidung von Allantoin, das vielmehr beim Hunde wie beim Kaninchen unter Einschränkung des gesamten Purinumsatzes vermindert wird. Die Bestimmung der Purine in überlebender Leber wird durch Atophan gehemmt, besonders aber die Tätigkeit der Xanthinoxydase. Urikooxydase wird nicht beeinflusst.

Calciumsalze⁵⁾ setzen die Harnsäureausscheidung bzw. die Allantoinausscheidung herab, ebenso die Bildung in Leber, besonders die Entstehung der Harnsäure aus den Basen, ohne Beeinflussung der Urikooxydase. Die Menge der Blutharnsäure wird durch CaCl_2 bei 12stündiger Zufuhr nicht verändert.

Radiumemanation⁶⁾, die nach vorhergehenden Berichten die Harnsäureausscheidung steigert, verhält sich ebenso bezüglich der Allantoinausscheidung, wirkt auf Purinfermente, abgesehen von einer gelegentlichen Förderung der Bildung von Harnsäure aus Purin in keiner Weise ein, bezüglich des Einflusses auf die Blutharnsäure ist die Prüfung noch nicht abgeschlossen. — Die Erklärung der Atophanwirkung als Steigerung der Harnsäureeliminierung aus physiologischen Depots dürfe allen bisherigen Beobachtungen gerecht werden. Wahrscheinlich beruht sie auf einer Nierenwirkung.

Darminwirkende Arzneimittel⁷⁾ haben auf die endogene Harnsäureausscheidung keinen Einfluß.

¹⁾ Baß, Zentralbl. f. inn. Med. **34**, 977.

²⁾ W. Griesbach, Biochem. Zeitschr. **101**, 172—183 [1920].

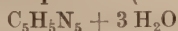
³⁾ H. Rosenberg, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **20**, 460—472 [1920].

⁴⁾ E. Starkenstein, Biochem. Zeitschr. **106**, 139—171 [1921].

⁵⁾ W. Andrée u. H. Wendt, Biochem. Zeitschr. **107**, 50—59 [1920].

Im normalen Organismus¹⁾ wird die beim intermediären Stoffwechsel sich bildende Harnsäure durch alkalisches Mineralwasser wahrscheinlich weiter verändert und hierdurch die Harnsäureausscheidung vermindert. Beim Gichtiger braucht der Harnsäuregehalt des Urins nicht ausschließlich von der harnsäurezerstörenden Wirkung des alkalischen Mineralwassers bestimmt zu werden. Es kann in dem Zerstörungsprozeß des Harns ein Mobilisierungsprozeß derselben eingreifen. Der Harnsäuregehalt des Urins hängt dann ab von dem jeweiligen Verhältnis zwischen Intensität der Zerstörung und Bereitstellung zur Ausscheidung durch bessere Lösung und Ausscheidungsgeschwindigkeit.

Adenin, 6-Aminopurin (Bd. IX, S. 260).



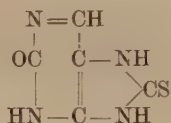
Vorkommen: Es gelang der Nachweis²⁾ bei der Untersuchung des Phosphorwolframsäureniederschlags von Reisschalen. Ferner konnte Adenin nachgewiesen werden bei der Bromatologie³⁾ der Früchte von *Cicer arietinum* (Kichererbse). Vögtlin⁴⁾ konnte Adenin neben Guanin aus größeren Mengen von eiweißfreiem Extrakt sowohl durch AgNO_3 wie auch durch $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ isolieren. 1 l ursprüngliche Milch muß mindestens 6 mg Adenin und 10 mg Guanin enthalten und kann demnach die Verwendung von Milch als angeblich purinfreie Nahrung für Stoffwechselversuche namentlich für solche über das Purinbildungsvermögen des Organismus ins Gewicht fallen.

Physiologische Eigenschaften: Angebliche antineuritische Eigenschaften⁵⁾ des Adenins wurden mit reiner Substanz nicht gefunden.

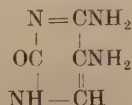
2-Oxypurin (Bd. IX, S. 269).



2-Oxy-8-thiopurin⁶⁾

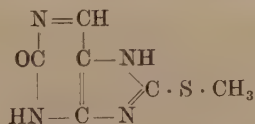


Darstellung: Durch Erhitzen von 2-Oxy-5, 6-diaminopyrimidin



mit Thioharnstoff auf 180—185°. — Prismen, die bei 300° noch nicht schmelzen, löslich in verdünnter NH_3 , durch Essigsäure und diese Lösung fällbar, wenig löslich in organischen Lösungsmitteln.

2-Oxy-methylmercaptapurin.



Darstellung: Man löst 2-Oxy-8-thiopurin in wässrigem Alkohol und NOH und erwärmt mit CH_3J -Prismen, Zersetzungspunkt oberhalb 260°, wenig löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

¹⁾ A. Bickel u. M. Kemal, Berl. klin. Wochenschr. **57**, 1072—1075 [1921].

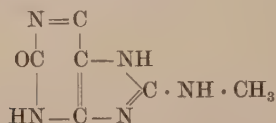
²⁾ J. C. Drummond u. C. Funk, Biochem. Journ. **8**, 598—615 [1916].

³⁾ Zlatarow, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel **31**, 180—183 [1916].

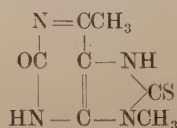
⁴⁾ C. Vögtlin u. G. F. White, Journal of pharmacol. a. exp. therapeut. **9**, 155—166 [1916].

⁵⁾ C. Vögtlin u. C. P. Sherwin, Journ. of Biolog. Chem. **33**, 145—149 [1918].

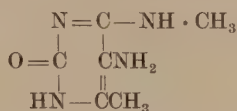
⁶⁾ C. O. Johns, Journ. of Biolog. Chem. **21**, 319—323 [1915].

2-Oxy-8-methylaminopurin¹⁾.

Darstellung: Entsteht beim Erhitzen von 2-Oxy-8-Methylmercaptapurin mit wässrigem Methylguanin; es wird dabei bei 100° Methylmercaptan abgespalten. Krystallinische, bei 300° nicht schmelzende Masse, schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, leicht in verdünntem NaOH.

2-Oxy-6, 9-dimethyl-8-thiopurin.

Darstellung: Entsteht durch Erhitzen von 2-Oxy-4-Methyl-5-Amino-6-Methylaminopyrimidin

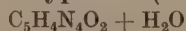


mit Thioharnstoff auf 170—180°. Pulver, löslich in heißem verdünntem NH₃, durch Essigsäure und diese Lösung fällbar, wenig löslich in Alkohol, Wasser.

Guanin, 2-Amino-6-Oxypurin (Bd. IX, S. 276).

Vorkommen: In Reisschalen²⁾ neben Adenin, in den Schoten von *Aralia cordata*³⁾, die in Japan als Nahrungsmittel verwendet wird neben Xanthin. Auch in den Leuchtkörpern⁴⁾ von *Photoblepharon palpebratum* (Knochenfisch) und in der Leuchtsubstanz von *Scoliophanes brassipes* (Tausendfüßler) konnte ein Auftreten von Guanin beobachtet werden. In *Kukuruz*⁵⁾ neben Adenin (siehe dort).

Physiologische Eigenschaften: Tölger fand in 2 Fällen⁶⁾ Guanininfiltration in Rindermilz. Er bezweifelt, ob sie mit Leukämie in Zusammenhang stehen. Es dürfte sich um eine eigentümliche Stoffwechselstörung handeln.

Xanthin-2, 6-Dioxypurin (Bd. IX, S. 278).

Vorkommen: In den Schoten von *Aralia cordata*⁷⁾, die in Japan als Nahrungsmittel verwendet wird, neben Guanin. Bei der Autolyse der Reinkulturen von *Glomerella rufomaculans* neben Hypoxanthin⁸⁾.

¹⁾ C. O. Johns, Journ. of Biolog. Chem. **21**, 319—323 [1915].

²⁾ J. C. Drummond u. C. Funk, Biochem. Journ. **8**, 598—615 [1916].

³⁾ Miyake, Journ. of Biolog. Chem. **21**, 507—509 [1915].

⁴⁾ R. Haller, Internat. Zeitschr. f. Biolog. **3**, 106—121 [1917].

⁵⁾ C. Vögtlin u. C. P. Sherwin, Journ. of Biolog. Chem. **33**, 145—149 [1918].

⁶⁾ C. F. Tölger, Kongr. vet. og Landbohögskole Aarsskrift **244**—256 [1918].

⁷⁾ J. C. Miyake, Journ. of Biolog. Chem. **21**, 507—509 [1915].

⁸⁾ J. W. Golawinski, Archiv f. d. ges. Physiol. **160**, 283—323 [1915]; Pharm. Inst. Tübingen.

Physiologische Eigenschaften: Alkylierte Xanthine¹⁾ erhöhen (beim Frosch) den Blutdruck wie auch die Tätigkeit des isolierten Herzens. — Alle untersuchten analkylierten Xanthine wirken (infolge der erregenden Wirkung auf das Vasomotorenzentrum) auf das zentrale Nervensystem. Es besteht ein gewisser Parallelismus zwischen der Alkylierung der Xanthine und der Stärke dieser erregenden Wirkung auf das zentrale Nervensystem, andererseits wächst nach der Zerstörung desselben parallel mit der Abnahme der Methylgruppen im Xanthinkern der Widerstand der Blutzirkulation an der Peripherie.

1, 3-Dimethyl-2, 6-dioxypurin Theophyllin (Bd. IX, S. 280).



Physikalische Eigenschaften: Löslichkeit²⁾ des Theophyllins in Trichloräthylen bei 15 0,008%, Löslichkeit des Theophyllins in Dichloräthylen bei 15° = 0,005%

Darstellung: Wasserlösliche Theophyllinverbindungen mit Aspirin (Melubrin) wurden von Abelin beschrieben³⁾.

Physiologische Eigenschaften: Am isolierten Froschherz in Gaben von 1 : 5000 bis 1500 tonussteigernd (siehe auch unter Theobromin).

Derivate: Mercuriverbindungen⁴⁾ des Theophyllins ($\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4$)₂Hg. Dargestellt aus Theophyllin in verdünnter Essigsäure und Mercuriacetatlösung, mikroskopische Nadeln, die bei 300° noch nicht geschmolzen sind, wenig löslich in Wasser, Alkohol, leicht in phys. Kochsalzlösung und 1proz. Piperazinlösung, Salzsäure, Essigsäure, Natronlauge. In alkalischer Lösung fällt Schwefelammonium kein Schwefelquecksilber, in salzsaurer Lösung fällt H₂S erst nach längerem Einleiten Schwefelquecksilber. Die neuen Verbindungen sollen zur Bekämpfung von Spirochäten- und Spirilloseerkrankungen dienen.

Verfahren⁴⁾ zur Darstellung von mercurierten Verbindungen basischer Purinderivate nach L. Rosenthaler und Abelman besteht darin, daß man Theophyllin (oder Theobromin) in saurer Lösung mit Mercuriacetat behandelt oder in wässriger Suspension von Theobromin oder Theophyllin bei Gegenwart oder Abwesenheit von Alkalilauge mit Quecksilberoxyd erwärmt. Für Darstellung einer Mercuriverbindung des Theobromins erwärmt man Theobromin in wässriger Suspension mit frischgefülltem Quecksilberoxyd und NaOH unter Lichtabschluß, filtriert nach dem Abkühlen, leitet Kohlensäure und die abgeschiedenen getrockneten Körper mit Chloroform aus. Das zurückbleibende Mercuritheobromin färbt sich beim Erwärmen auf 295—305° braun und in heißem Wasser löslich mit 1% Piperazinlösung, Natronlauge, verdünnt H₂SO₄, HCl und Essigsäure. Unlöslich in Alkohol, Methylalkohol, wenig in Benzol, unlöslich in Chloroform. Die Mercuroverbindung⁵⁾ des Theophyllins wird dargestellt, indem man wässrige Lösung von Hg-Oxydulsalzen auf Theophyllin einwirken läßt. Die Mercuroverbindung des Theophyllins bildet amorphe Platten, die bis 300° nicht schmelzen, wenig löslich in Wasser, leicht in verdünnter Essigsäure, unlöslich in Aceton, wenig löslich in wenig verdünnter H₂SO₄, unlöslich in Äther, Methylalkohol, PAe.

Es schwärzt sich mit NaOH, gibt mit JK innerlich Quecksilberjodid, das sich mit JK zu Quecksilber und Quecksilberjodid umsetzt. Mit Ammoniumsulfid gibt es Schwefelquecksilber. Beim Erwärmen mit Ferrosulfat wird es zersetzt. Die Murexydprobe verläuft positiv. Die Prüfung im Tierexperiment ergab, daß es sich um medizinisch verwertbare Stoffe handelt (Näheres siehe unter phys. Wirkung der Purine).

Man gelangt zu therapeutisch⁶⁾ wertvollen salzartigen Doppelverbindungen, wenn man ein Alkalisalz der ω -Methylsulfosäure des Salicylsäure-p-amino-phenylesters mit basischen Abkömmlingen des Purins oder die Alkaliverbindung der basischen Purinabkömmlinge mit der freien ω -Methylsulfosäure des Salicyl-p-aminophenylesters in Reaktion bringt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darstellung der Doppelverbindung des Theophyllins und des Coffeins.

1) Reed, Journ. of Biolog. Chem. **19**, 257—262 [1914].

2) Wester, Pharm. Weekblad **51**, 1443—1446 [1914].

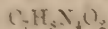
3) Abelin, Apoth.-Ztg. **34**, 316 [1919].

4) Rosenthal u. Abelman, Kl. 12 p, Nr. 282 377 v. 31. Dez. 1913 [26. Febr. 1915].

5) L. Rosenthalen u. Abelman, Kl. 12 p, Nr. 282 377 v. 31. Dez. 1913 [26. Febr. 1915].

6) Abelin, Burgi u. Mendel-Pivelstein, Kl. 12 p, Nr. 285 579 v. 18. Mai 1913.

Theobromin-3, 7-Dimethyl-2, 6-dioxypurin (Bd. IX, S. 290).



Vorkommen und Nachweis: In Kakao und Schokolade¹⁾ Bestimmung nach Savini oder Radford²⁾.

Analyse von synthetischem Theobromin mit Jod³⁾.

Unterscheidung von Coffein und Theobromin (siehe unter Coffein⁴⁾).

Physiologische Wirkung: Am isolierten Froeschberg⁵⁾ wirkt Theophyllin 1 : 500—1500,0 Coffein 1 : 100—400 tonussteigend. Bei schwächeren Lösungen tritt Zunahme der Exkursionen ein, die bei Theobromin allein beobachtet wurde. Nur nach Coffein steht das Herz in Systole still. Am Kaninchenherzen wird bei allen Erweiterung der Coronargefäße festgestellt, die nicht etwa allein von veränderter Herzfüllung abhängt, sondern aktiv vasodilatatorischer Art ist. Theobromin wirkt am stärksten, Coffein am schwächsten erweiternd. Theobromin ist also bei Angina pectoris am empfehlenswertesten.

Derivate: Verfahren zur Herstellung⁶⁾ von Derivaten des Theobromins, dadurch gekennzeichnet, daß man Chlorathyldialkylamine, $Cl \cdot (CH_2)_2 \cdot N$ Alkyl., auf Metallsalze des Theobromins einwirken läßt. Durch Behandeln des entstandenen N-Dialkylamino-athyldervates des Theobromins mit berechneten Mengen einer Mineralsäure erhält man neutral reagierende Salze der Base, z. B. das Chlorhydrat.

Rosenthaler und Abelmann⁷⁾ geben ein Verfahren an zur Darstellung von med. rierten Verbindungen basischer Purinderivate Theobromin — Theophyllin (siehe unter Theophyllin).

Die Mercuroverbindung⁸⁾ des Theobromins wird dargestellt, indem man wässrige Lösungen von Hg-Oxydsalzen auf Theobromin einwirken läßt. Kristalle und Prismen, die bis 300° nicht schmelzen, wenig löslich in kaltem Wasser, die sich beim Erhitzen mit Wasser unter Abscheiden von Quecksilber zersetzen. Löslich in wenig verdünnter Essigsäure und H_2SO_4 . Es schwärzt sich mit NaOH. Gibt mit JK innertoch Quecksilberjodid, das sich mit JK zu Quecksilber und Quecksilberjodid umsetzt. Mit Ammoniumsulfid gibt es Schwefelquecksilber. Beim Erwärmen mit Ferrosulfat wird es zersetzt. Die Murexidprobe verläuft positiv. Die Prüfung im Tierexperiment ergibt, daß es sich um medizinisch verwertbare Stoffe handelt. Näheres unter phys. Wirkung der Purine).

Krystallinisches Theobrominecalcium⁹⁾. Wird 1 Mol. reiner Kalk und 2 Mol. Theobromin in Gegenwart von siedendem CO_2 -freien Wasser zusammengebracht, so bildet sich Theobrominecalcium, welches beim Erkalten der Lösung in langen, konzentrisch gruppierten Nadeln auskristallisiert und nach dem Trocknen über H_2SO_4 der Zusammensetzung $C_7H_4O_4N_4 \cdot Ca \cdot 9 H_2O$ entspricht. Die Verbindung verliert bei 120° langsam ihr Kristallwasser, sie löslich in 64 Teilen Wasser von 16°, in 14 Teilen Wasser von 100° ohne Zersetzung, ferner in 625 Teilen siedendem 90proz. Alkohol. CO_2 zersetzt in Theobromin und $CaCO_3$. Die analoge Zersetzung wird durch verdünnte Salzsäure hervorgerufen, mit dem Unterschiede, daß das Theobromin in kolloidaler Form abgeschieden wird. Auf diese Form von Theobrominausscheidung ist auch wohl die Schnelligkeit und Stärke der diuretischen Wirkung der Verbindung zurückzuführen.

Theobrominonatriumsalicylicum⁹⁾. Das DAB 5 gestattet einen Wassergehalt bis zu 100%, ein Zugeständnis, welches nach den Beobachtungen des Verfassers viel zu weit geht und auf 50% herabgesetzt werden sollte. Die Angabe des Arzneibuchkommentars, daß das Salz aus seiner konzentrierten wässrigen Lösung durch Alkohol unverändert wieder ausgeschieden werde, ist unzutreffend. Alkohol fällt aus der konzentrierten wässrigen Lösung nur Theobrominnatrium aus, während das gesamte Natriumsalicylat in Lösung bleibt.

¹⁾ Savini, Ann. chim. appl. **6**, 247—250 [1917].

²⁾ Norah Radford u. G. Brewer, The Analyst **42**, 274—276 [1917].

³⁾ W. Emery u. G. Spencer, Journ. of industr. & agric. chem. **10**, 666—668 [1919].

⁴⁾ Soc. Chim. des Usines du Rhône E. P. 155.748 [1920].

⁵⁾ F. P. Stroup, Amer. Journ. of Pharm. **91**, 598—599 [1920].

⁶⁾ R. Heatheoke, Journ. of pharmacol. & exp. therapeut. **16**, 327—344 [1926].

⁷⁾ Rosenthaler u. Abelmann, Kl. 12 p. Nr. 282 377 v. 31. Dez. 1913 [26. Febr. 1915].

⁸⁾ L. Rousseau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **160**, 363—365 [1915].

⁹⁾ M. Lefeldt, Pharm.-Ztg. **61**, 150, Bd. 13, 1916.

Acylderivate des Theobromins¹⁾ von der allgemeinen Formel $X \cdot CO \cdot R$; $X \cdot CO \cdot R \cdot CO \cdot X$ und $X \cdot CO \cdot X$ (worin X den Rest des Xanthins bzw. einer Mono- oder Dialkylhomologen, R das Radikal einer beliebigen, aktiv Wasserstoff enthaltenden Verbindung, wie eines Alkohols, Phenols oder Amins bedeutet).

Darstellung: Entstehen dadurch, daß man entwässerte Derivate der Chlorkohlensäure auf Metallsalze von Xanthin einwirken läßt oder Xanthinchlorcarbonate nach den üblichen Methoden mit aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen, wie Alkoholen, Phenolen, Aminen oder Xanthinbasen zur Umsetzung bringt.

Theobrominkohlensäurechlorid. Entstehen aus Theobromnatrium und Phosgen in Benzol bei 50°), farblose Nadeln, Schmelzpunkt 137°, unlöslich in PAe.

6-Carboäthylxyphenyltheobrominkohlensäureester. Entstehen aus Theobrominnatrium und Salicylsäureäthylesterchlorcarbonat ($C_6H_4O \cdot COCl$) ($CO_2C_2H_5$) in Toluol, farblose Nadeln von Amylalkohol. Schmelzpunkt 213°. Eisenchloridreaktion gibt die Verbindung erst nach dem Erwärmen mit Alkalien.

Thymolkohlensäureester des Theobromins. Entstehen durch Kochen von Thymolkohlensäurechlorid mit Theobrominblei in Toluol oder durch Erwärmen von kolloidalem Thymolnatrium (durch Eintragen von Na in eine Lösung von Thymol in Benzol erhalten, mit Theobrominkohlensäurechlorid), leicht löslich, farblose Prismenbüschel in Alkohol. Schmelzp. 173°.

Bistheobrominkohlensäureester des Piperazins. Entstehen aus Piperazin und Theobrominchlorcarbonat, in Chloroform gelöst unter Kühlung; das Produkt krystallisiert in Nitrobenzol und Essig, schmilzt noch nicht bei 350°.

3-Methylxanthintheobromincarbonat¹⁾, dargestellt aus Kalium und Theobrominkohlensäurechlorid, schwer lösliches krystallines Pulver vom Zersetzungspunkt 310°, wird durch Alkalilauge verseift.

Kohlensäureäthylester des Theobromins. Dargestellt aus Theobrominkalium und Chlormeisensäureäthylester in Toluollösung. — Farblose Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt 138°.

Ditheobromincarbonat. Dargestellt aus Theobrominchlorcarbonat und Theobrominnatrium. Mikroskopische Nadelbüschel in Essig. Schmelzpunkt 293° unter Dunkelfärbung mit Aufschwemmen in verdünntem Alkali allmählich unter Verseifung gel.

Diese Verbindungen sind durch Alkalien meist leicht verseifbar, gegen Salzsäure jedoch genügend beständig. Da sie ferner gestatten, die diuretische Wirkung der Xanthine mit der Wirkung anderer Mittel, z. B. der Harnsäure lösenden des Piperazins, der antiseptischen der Phenole, der antineuralgischen der Salicylsäure zu verbinden, so dürften sie eine wertvolle Bereicherung des Arzneischatzes darstellen.

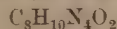
Acidylsalicyloylderivate d. Theobromins²⁾ von der allgemeinen Formel $C_7H_7O_2N_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot R$ (worin R einen Säurerest, wie z. B. Acetyl, Benzoyl oder Carbomethoxyl, bedeutet), darin bestehend, daß man Acidylsalicylsäurechloride auf Metallsalze des Theobromins unter Vermeidung einer zu hohen Reaktionstemperatur einwirken läßt. — Aus Theobrominblei, Chloroform und Acidylsalicylsäurechlorid oder aus Theobrominnatrium und Acetsalicylsäurechlorid in Benzol erhält man

Acetsalicyloyltheobromin. Schmelzpunkt 198—199°.

Carbomethoxysalicyloyltheobromin. Krystallisiert aus Methylalkohol in Blättchen. Schmelzpunkt 218°.

Benzoylsalicyloyltheobromin. feine weiße Nadelchen aus heißem Amylalkohol. Schmelzpunkt 220—223° (unscharf), fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, wenig löslich in heißem Xylol.

Coffein, 1, 3, 7-Trimethyl-2, 6-dioxypurin (Bd. IX, S. 281).



Unterscheidung von Coffein und Theobromin³⁾ beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der beiden Substanzen in einer 5proz. Lösung von $K_2C_2O_7$ in H_2SO_4 . Bei Gegenwart von Coffein geht die gelbe Farbe des Reagenses rasch in hell Blaugrün über; bei Anwesenheit von Theobromin tritt zuerst eine purpurschwarze Färbung auf, die langsam über Purpurgrün, Olivgrün in das gleiche hell Blaugrün wie oben übergeht.

¹⁾ Merck, Kl. 12p, Nr. 290 910 v. 2. 8. 1914 (23. 4. 1916).

²⁾ Merck, Kl. 12p, Nr. 290 205 v. 15. 10. 1913 (11. 12. 1916).

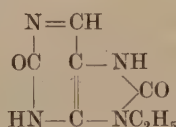
³⁾ F. P. Skroup, Amer. Journ. of Pharm. 91, 598—599 [1920].

Derivate: Die Mercuroverbindung¹⁾ des Coffeins wird hergestellt aus Coffein in HNO_3 und Mercuronitratlösung, bildet stabförmige Krystalle, bräunt sich bei 240° und zersetzt sich bei 290° , leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aceton und Methylalkohol, welche beide Zersetzung hervorrufen. Es schwärzt sich mit NaOH , gibt mit JK innerlich Quecksilberjodür, das sich mit JK zu Quecksilber und Quecksilberjodid umsetzt. Mit Ammoniumsulfid gibt es Schwefelquecksilber. Beim Erwärmen mit Ferrosulfat wird es zersetzt, die Murexidprobe verläuft positiv. — Die Prüfung im Tierexperiment ergibt, daß es sich um medizinisch verwertbare Stoffe handelt (Näheres siehe unter phys. Wirkung der Purine).

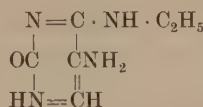
Man gelangt zu therapeutisch²⁾ wertvollen salzartigen Doppelverbindungen, wenn man ein Alkalisalz und α -Methylsulfosäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters mit basischen Abkömmlingen des Purins oder die Alkaliverbindung der basischen Purinabkömmlinge mit der freien α -Methylsulfosäure des Salicyl-p-aminophenylesters in Reaktion bringt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darstellung der Doppelbindung des Coffeins (und Theophyllins).

2, 8-Dioxypurin (Bd. IX, S. 286).

Derivate: 2, 8-Dioxy-9-äthylpurin³⁾.



Darstellung: Durch Erhitzen von 2-Oxy-5-amino-6-äthylaminopyrimidin



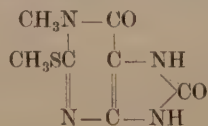
mit Harnstoff auf $170-180^\circ$.

Chemische und physikalische Eigenschaften: Prismen aus Wasser, Zersetzungspunkt oberhalb 300° , unlöslich in Äther, ziemlich löslich in heißem Wasser.

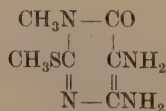
6, 8-Dioxypurin (Bd. IX, S. 209).



Derivate: 1-Methyl-2-methylmercapto-6-8-dioxypurin⁴⁾



Darstellung: Durch Erhitzen von 1-Methyl-2-Methylmercapto-4, 5-diamino-6-oxy-pyrimidin



mit Harnstoff auf $160-170^\circ$.

Chemische und physikalische Eigenschaften: Krystalle aus ammoniakalischer Lösung, durch Essigsäure fällbar. Zersetzungspunkt oberhalb 300° , wenig löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol.

¹⁾ Rosenthaler u. Abelmann, Kl. 12 p, Nr. 282 377 v. 31. Dez. 1913 [26. Febr. 1915].

²⁾ Abelin, Burgi u. Mendel Pirelstein, Kl. 12 p, Nr. 285 579 v. 18. Mai 1913.

³⁾ C. Johns u. Hendrix, Journ. of Bull. Chem. **19**, 25—30 [1914].

⁴⁾ C. Johns u. B. Hendrix, Journ. of Biolog. Chem. **20**, 153—160 [1915].

Harnsäure 2, 6, 8-Trioxypurin (Bd. IX, S. 293).

Vorkommen: Quantitative Bestimmungen¹⁾ von Harnsäure im Speichel ergaben Spuren bis zu 10 mg Harnsäure in 100 ccm Speichel. Im Sputum²⁾ fand Harnsäure sich konstant, bei chronischen Bronchitiden im Alter und in Fällen, wo der Harn sie reichlich enthielt, nur zu 0,4—0,5 mg in mehrtägigen Sputummengen, am höchsten 2,5 mg, bei Asthma bronchiale, für dessen Differentialdiagnose dieser Befund in Betracht kommen könnte.

Benedikt³⁾ fand bei der Untersuchung von Blutproben in der überwiegenden Mehrzahl Vorkommen von gebundener Harnsäure, im Mittel zu 51% der gesamten Harnsäure. In den spärlichen Fällen, wo gebundene Harnsäure nicht nachgewiesen werden konnte, war freie in verhältnismäßig großen Mengen vorhanden.

Chemische und physikalische Eigenschaften: Harnsäure wird durch 2-Phenylchinolin-4-carbonsäureallylester⁴⁾ leichter gelöst als durch freie Säure.

Harnsäure vermag aus einer gefällten kolloidalen Lösung das Kolloid⁵⁾ an sich zu reißen. Gibt man einem Menschen, der reichlich Harnsäure ausscheidet, Methylenblau, so ist das Harnsäuresediment blau gefärbt. Fügt man zu einer heißen gesättigten Harnsäurelösung eine Spur einer gefärbten Substanz, so scheiden sich nach dem Erkalten gefärbte Harnsäurekrysalle aus. Gibt man zu einer konzentrierten gesättigten alkalischen Lösung eines neutralen Urats eine verdünnte Farbstofflösung und fällt die Harnsäure durch Zusatz einer Spur HCl, so bindet die gefällte Harnsäure den Farbstoff und kann die Lösung ganz entfärben.

Haskins⁶⁾ fand betreffs der Lösungsfähigkeit normalen Urins für Harnsäure, daß beim Schütteln mit Harnsäure während 20 Minuten und bei 37° viele schwachsauren und bei 37° neutralen oder alkalischen Harne noch etwas von der Säure aufnehmen. Im allgemeinen gilt die Regel, daß um so mehr Harnsäure aufgenommen wird, je weniger sauer der Harn ist. Verdünnte Harne zeigen im Verhältnis zu ihrer Salzkonzentration ein erheblich größeres Lösungsvermögen für Harnsäure als weniger verdünnte. Einige Harne lösen so viel Harnsäure, daß sie schließlich mehr davon gelöst enthalten als eine gesättigte Lösung von Mononatriumurat. Wahrscheinlich handelt es sich hier um kolloidale Lösungen der Harnsäure, deren Existenz schon von anderen Autoren erwiesen ist.

Biologische Eigenschaften: *Bact. coratorum* a⁷⁾, *Bact. cobayae*, *Bact. capri*, *Bact. musculi*, *Bact. guano* und *Bact. hollandicus* kommen mit reiner Harnsäure als alleinigem organischem Nährstoff aus.

Physiologische Eigenschaften: Harnsäure⁸⁾ erregt die Vasomotorenzentren des Frosches im Sinne der Gefäßverengung. Einlagerung von Harnsäurekristallen⁹⁾ in die Hornhaut konnten durch intravenöse Thorium-X-Injektionen nicht beeinflusst werden.

Subcutane Injektion von Harnsäure¹⁰⁾ bewirkt am Kaninchen Störungen im Magendarmkanal, Nervensystem, im Stoffwechsel und im Verhalten des Hautgewebes. Die Funktionen der Niere werden kaum beeinflusst. Nach mehr oder weniger langer Zeit haben die Störungen letalen Ausgang. Das ganze Krankheitsbild, welches infolge der subcutanen Verabreichung der Harnsäure auftritt, gleicht der Urikämie. Gleichzeitige Injektion von Thyminsäure vermag die Vergiftungssymptome beim harnsäurevergifteten Tier im günstigen Sinne zu beeinflussen und deren Leben zu verlängern. Die Thyminsäure¹¹⁾ erwies sich am Frosch in kleinen (0,01 g), mittleren 0,02 g und großen Dosen 0,04 g giftiger als gleiche Gaben von Harnsäure. Vergiftungssymptome bei Zufuhr von Harnsäure: Gelbfärbung der Haut, verminderte Reaktionsfähigkeit.

Bei der Oxydation von Harnsäure mit H₂O₂ bildet sich Cyanursäure. Bei Verfolgung der Oxydation unter verschiedenen Bedingungen der Alkalität und der Temperatur erhielt man in schwach alkalischer oder neutraler Lösung bei einer Temperatur knapp unter dem

¹⁾ C. v. Noorden u. J. Finow, Berl. klin. Wochenschr. **53**, 1076 [1916].

²⁾ G. Felsani, Rif. med. **36**, 858—859 [1921].

³⁾ A. Bornstein u. W. Griesbach, Biochem. Zeitschr. **105**, 190—193.

⁴⁾ Gesellschaft f. chem. Industrie Basel, E. P. 160 401 v. 28. Mai 1919.

⁵⁾ Albe Benoit, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **82**, 1051—1052 [1920].

⁶⁾ H. D. Haskins, Journ. of Biolog. Chem. **26**, 205—215 [1917].

⁷⁾ C. Stapp, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt. **50**, 1—71 [1912].

⁸⁾ A. K. E. Schmidt, Archiv f. experim. Pathol. u. Therapie **85**, 137—151 [1920].

⁹⁾ E. Kutznitzky, Berl. klin. Wochenschr. **52**, 139 [1915].

¹⁰⁾ E. Consentico, Arch. di Farmacol. speriment. **19**, 170—192 [1915].

¹¹⁾ G. Consentino, Arch. di Farmacol. speriment. **19**, 193—202 [1915].

Kochpunkt des Wassers Allantoin und Carbenyldiharnstoff (anscheinend als Produkt von zwei unabhängigen Reaktionen¹⁾. Bei Zimmertemperatur und annähernd 1-n-Alkalität entsteht eine bisher nicht beobachtete Säure, die sich später als Allantoxansäure $C_4H_3O_4N_3$, die aber in gewissen Salzen als Hydratform zu bestehen scheint, herausstellte²⁾.

Bei alkalischer Oxydation³⁾ von Harnsäure bildet sich Uroxansäure, wahrscheinlich ein Oxydationsvorgang, der an der Doppelbindung der Harnsäure in Stellung 4, 5 einsetzt.

Nachweis und Bestimmung der Harnsäure: Nach Oseaki⁴⁾ werden 20–50 cem Serum mit 4–14facher Menge Wasser verdünnt, mit 1,5proz. Lösung von Uranylacetat (Volumen gleich dem des Serums) enteiweißt. Der Niederschlag wird abgenutscht, mit soviel Wasser als das Filtrat beträgt und $\frac{1}{2}$ -n-NaOH heiß in Lösung gebracht, mit $\frac{1}{2}$ -n-Essigsäure wieder gefällt und heiß abfiltriert. Aus den vereinigten Filtraten wird nach Einengen die Harnsäure in üblicher Weise abgeschieden.

Volumetrische Harnsäurebestimmung nach Blarz und Tourron⁵⁾. 50 cem Harn werden mit 5 cem kalter gesättigter Sodalösung versetzt. Andererseits entfärbt man 5 cem Fehling'sche Lösung nach Pasteur (130 g NaOH, 105 g Weinsäure, 80 g KOH, 40 g $CuSO_4$ gelöst zu 1 l) durch tropfenweise Zugabe von Na-Bisulfatlösung. Alkalischen Harn in Krystallisierschale vorsichtig mit der Lösung versetzen, umschwenken, 5 Minuten stehen lassen, durch Faltenfilter filtrieren und auswachen, bis Filtrat $KMnO_4$ nicht mehr reduziert. Filter durch Schütteln in 150 cem Wasser zerteilen, 6 Minuten mit 10 cem H_2SO_4 (1 : 1) schütteln und mit einer Lösung von 2 CKMnO₄ zu 1 l titrieren. Verbraucht 1 cem = 10 Harnsäure in Zentigrammen.

Curtmann und Lehrmann⁶⁾ geben eine Methode zur volumetrischen Bestimmung der Harnsäure an, die auf dem Verfahren von Morris⁷⁾ beruht, wobei sie anstatt Zn-Acetat Ni-Acetat verwenden und so diese Bestimmung auch für Blutharnsäure ausbauen.

Das Verfahren von Brugsch und Kristeller⁸⁾ zur Bestimmung von Harnsäure im Blut beruht auf den von Maschke⁹⁾ angegebenen Farbenreaktionen. Zur Ausführung der Bestimmung werden 15–20 Tropfen Blut in einem kleinen Röhrchen aufgefangen und 2 bis 3 Stunden stehengelassen, bis sich der Blutkuchen abgesetzt hat. Darauf wird mittels Pipette 0,1 cem klares Blutserum abgesaugt und in ein Reagensglas von bestimmter Form gebracht. Zu dem Serum fügt man 2 cem 7,5proz. Na_2CO_3 -Lösung und 0,4 cem einer Phosphorwolframlösung, die eine ähnliche Zusammensetzung besitzt wie die Folin'sche (100 g Na-Wolframat, 80 cem 85proz. Phosphorsäure, 700 cem Wasser werden mehrere Stunden gekocht und zu 1 l verdünnt). Beim Umschütteln tritt je nach dem Gehalt an Harnsäure eine mehr oder minder starke Blaufärbung ein, welche beim Stehen etwas nachdunkelt und darum nach 5 Minuten beobachtet werden soll. Die Blaufärbung wird mit einer empirisch gemachten Skala verglichen. Eine geprüfte Phosphorwolframsäurelösung und die geeichte Skala werden von den vereinigten Fabr. f. Labor.-Bedarf Berlin hergestellt.

Die Methode von Authenrieth und Funk¹⁰⁾ zur colorimetrischen Bestimmung der Harnsäure im Harn beruht darauf, daß bei der Einwirkung von Harnsäure und Jodsäure eine äquivalente Menge der letzteren zu Jodwasserstoff reduziert wird und dieser mit der überschüssigen HJO_3 sich zu Jod und Wasser umsetzt. Das freie Jod läßt sich mittels des Authenrieth-Königsbergerschen Colorimeters in Chloroform gelöst bestimmen. Die Methode eignet sich besonders für die Bestimmung von Harnsäure im Harn, Harnstoff, Kreatinin, Kreatin, Hippursäure, Benzoesäure, Traubenzucker, sowie die ersten Oxydatprodukte der Harnsäure. Alloxan und Allantoin wirken auf HJO_3 nicht ein, dagegen die mit dem normalen Harn stets vorhandene Rhodanwasserstoffsäure. Aus diesem Grund muß die Harnsäure erst als Ammoniumurat gefällt werden. Für genaue Bestimmung sind auch die Mucoids-substanzen (nach Folin-Shaffer) zu entfernen. Die Drehung des Vergleichskeils und die Konstruktion der Harnsäurekurve werden angegeben.

¹⁾ C. S. Venable, Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, 1099–1120.

²⁾ E. J. Moore u. Ruth M. Thomas, Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, 1120–1132.

³⁾ G. Biltz u. F. Max, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1964–1966.

⁴⁾ Oseaki, Przegląd Lekarski **59**, Nr. 4 [1920].

⁵⁾ Pegurier, G., Ann. chim. analyt. appl. **2**, 109–110 [1919].

⁶⁾ L. J. Curtmann u. M. Lehrmann, Journ. of Biolog. Chem. **36**, 157–170 [1919].

⁷⁾ Morris, Journ. of Biolog. Chem. **25**, 205 [1916].

⁸⁾ Th. Brugsch u. C. Kristeller, Deutsche med. Wochenschr. **40**, 746–747 [1914].

⁹⁾ O. Maschke, Zeitschr. f. analyt. Chemie **16**, 427.

¹⁰⁾ W. Authenrieth u. A. Funk, Münch. med. Wochenschr. **61**, 451–461 [1914].

Zur Bestimmung der Harnsäure im Blut¹⁾, die nicht mehr als 4 mg Harnsäure in 100 ccm enthält, ist die Jodsäuremethode gut verwendbar. Die Entfernung der Eiweißstoffe erfolgt nach Otto Folin und W. Denis²⁾. Sind nur geringe Mengen Harnsäure vorhanden, so wird die Phosphorwolframsäuremethode von O. Folin³⁾ empfohlen. Die Ausführung derselben in einer für die Verwendung des Authenrieth-Königsbergerschen Colorimeters geeigneten Form wird beschrieben.

Nach der Methode von Maase und Zandek⁴⁾ werden 5 ccm Blut mit 25 ccm $\frac{1}{100}$ n-Essigsäure versetzt und bis zur vollständigen Koagulation gekocht. Darauf wird heiß in ein kleines Porzellanschälchen filtriert und Filtrückstand und Schale mit 60—70 ccm kochendem Wasser in 0,5 g Natriumacetat gelöst ist, nachgewaschen. Das Filtrat wird mit 2,5 ccm 50 proz. Essigsäure angesäuert und auf dem Wasserbad bis auf 5 ccm eingeeengt. Nach Neutralisation mittels Natriumcarbonatlösung wird der Inhalt der Schale in ein Meßkölbchen von 25 ccm übergeführt und die Schale mit kaltem Wasser nachgewaschen. Nun werden 2,5 ccm Na_2CO_3 -Lösung und 1 ccm Phosphorwolframsäurereagens (nach der Vorschrift von Authenrieth) hinzugegeben und mit destilliertem Wasser auf 25 ccm aufgefüllt. Nach 10 Minuten wird die Blaufärbung mit Authenrieth-Königsbergerschem Colorimeter mit dem dazugehörigen Harnsäurekeil verglichen. Falls die Farbnuancen nicht genau korrespondieren, so muß die Flüssigkeit 1—2 mal filtriert werden. Um Fehlerquellen auszugleichen, die dadurch entstehen können, daß im Blut Substanzen vorhanden sind, welche gleichfalls Phosphorwolframsäure reduzieren (Tyrosin, Peptone), wird von dem Endwert stets 0,5 mg abgezogen.

Stanley und Benedikt⁵⁾ geben ein Verfahren an, das auf Abänderung des Verfahrens von Folin und Denis⁶⁾ beruht. Ebenso beruht das Verfahren von Höst⁷⁾ auf einer Umgestaltung der Methode von Folin und Denis. Für die Bestimmung mit Phosphorwolframsäurereagens nach Folin und Denis kann die Harnsäure⁸⁾ auch statt in ammoniakalischer Ag-Lösung mit Silberacetat abgeschieden werden.

Eine nephelometrische Bestimmungsmethode im Blut ist von Graves und Kober⁹⁾ angegeben, sie beruht auf demselben Prinzip wie die vom Verfasser angegebene Methode zur Bestimmung des Xanthins, Hypoxanthins, Guanins und Adenins (siehe dort).

Die Methode von Kowarsky¹⁰⁾ besteht hauptsächlich darin, daß die völlig von Eiweiß befreite Flüssigkeit auf ein Volumen von 2,0 ccm eingeeengt und die Harnsäure durch Ammoniumchlorid als Ammoniumurat ausgefällt wird. Der Überschuß von Ammoniumchlorid wird durch Auswaschen mit Acetonalkohol entfernt. Der Ammoniakgehalt des Ammoniumurats wird durch Formoltitration bestimmt und aus der Ammoniakmenge der Harnsäuregehalt berechnet. Die Methode gibt gute Resultate und eignet sich besonders zur Harnsäurebestimmung in kleinen Mengen von Blut, Harn und anderen Körperflüssigkeiten.

Morris¹¹⁾ gibt ein neues Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung kleiner Harnsäuremengen im Urin an. Es beruht auf der sofortigen und vollständigen Ausfällung der Harnsäure durch Zn-Salze, wie sie vom Verfasser früher geschildert wurde und einer einzigen, direkten Titration in durch Na_2CO_3 schwach alkalisch gemachten Lösung. Die blaue Jodstärkefärbung dient zur Bestimmung des Endpunktes.

5 ccm Urin, genau abgemessen, werden in einem Zentrifugenröhrchen von 50—100 ccm Inhalt mit 3 ccm 10 proz. ZnCl_2 -Lösung versetzt, mit 25 ccm Wasser verdünnt und unter Umrühren mit 20 proz. Sodalösung deutlich alkalisch gemacht. Der ausfallende schwere Niederschlag von Zinkcarbonat, -phosphat und -urat wird 2—3 Minuten zentrifugiert und nach dem Abgießen der klaren, überstehenden Flüssigkeit in verdünnter HCl gelöst. Zur sauren Lösung kommen 15 ccm gesättigte Lösung von Dinatriumphosphat, im Bedarfsfalle noch einige Tropfen HCl, um einen entstandenen Niederschlag zu lösen, endlich 2—3 ccm Uransphosphat und Soda bis zur alkalischen Reaktion. Durch den entstehenden Phosphatnieder-

1) W. Authenrieth u. M. Funk, Münch. med. Wochenschr. **61**, 457—461 [1914].

2) Folin u. Denis, Journ. of Biolog. Chem. **13**, 467; Chem. Centralbl. **1913**, I, 962.

3) Folin u. Denis, Journ. of Biolog. Chem. **13**, 467; **14**, 95; Chem. Centralbl. **1913**, I, 962.

4) Maase u. Zandek, Münch. med. Wochenschr. **62**, 1110—1111 [1915].

5) Stanley u. Benedikt, Journ. of Biolog. Chem. **20**, 619—627 [1915].

6) Folin u. Denis, Journ. of Biolog. Chem. **13**, 409; Chem. Centralbl. **1913**, I, 963.

7) H. Höst, Zeitschr. f. physiol. Chemie **95**, 88—99 [1915].

8) Folin u. Hsien Wu, Journ. of Biolog. Chem. **38**, 459—460 [1920].

9) Graves u. Kober, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 2430—2447 [1915].

10) Kowarsky, Berl. klin. Wochenschr. **54**, 587—589 [1914].

11) J. L. Morris, Journ. of Biolog. Chem. **37**, 231—238 [1919]; Journ. of Biolog. Chem.

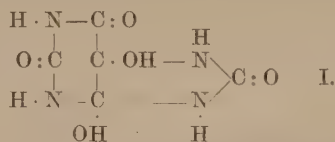
schlag werden unter diesen Bedingungen alle die Titration störenden Substanzen niedergeschlagen, während die Harnsäure quantitativ in Lösung bleibt. Es wird nun wieder zentrifugiert und die klare, überstehende Flüssigkeit quantitativ in einen Erlenmeyerkolben von 300 bis 500 cem zur Titration gebracht.

Zu diesem Zweck wird zunächst wieder mit HCl angesäuert und mit 25 cem 10proz. CaCl_2 -Lösung versetzt, dann mit einem Überschuß von festem Natriumcarbonat. Dabei fällt Calciumphosphat aus. Nun fügt man 1 cem 10proz. KJ-Lösung und 3 cem 0,5proz. Stärke hinzu und verdünnt mit Wasser auf 250 cem. Die Titration erfolgt mit 0,002 n- KMnO_4 . Nach vollständiger Oxydation der Harnsäure macht der nächste Tropfen überschüssiger KMnO_4 -Lösung Jod frei und färbt die Lösung blau. Die gefundene Zahl von verbrauchten Kubikzentimetern der KMnO_4 -Lösung bedarf noch einer Korrektur durch Abzug derjenigen Zahl von Kubikzentimetern der Permanganatlösung, die erforderlich ist, um in einer Vergleichslösung von 1 cem 10proz. KJ-Lösung 3 cem 0,5proz. Stärkelösung und 250 cem Wasser Blaufärbung eben erkennbar zu machen.

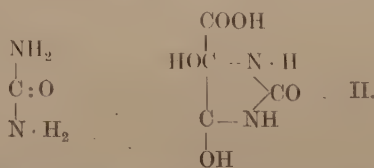
Die Ergebnisse an den in üblicher Weise mit Essigsäure enteiweißten Blutfiltraten stimmen mit denen der colorimetrischen Methode von Folin und Shaffer gut überein. Gewisse Unregelmäßigkeiten, die bei pathologischen Urinen sich zeigen, bedürfen noch der Klärung. Jedenfalls bewirken, wie durch besondere Versuche gezeigt werden konnte, Allantoin, Coffein, Hippursäure, Dextrose und Phenol keine Störung der Harnsäurebestimmung.

Talkum reißt in saurer Lösung einen Teil der Urinsäure mit und ist zur Klärung des Urins bei Urinsäurebestimmung nicht zu gebrauchen¹⁾.

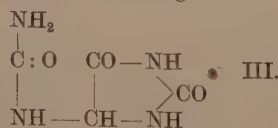
Oxydation der Harnsäure²⁾ in alkalischen Lösungen. Behrend hat früher³⁾ angenommen, daß bei Oxydation der Harnsäure in alkalischen Lösungen ein Zwischenprodukt von der Formel (I)



entstände. Neuerdings ist es nun Biltz⁴⁾ gelungen, derartige Harnsäureglykole synthetisch zu gewinnen. Daraufhin haben jetzt die Verfasser das Verhalten des Harnsäureglykols (I) gegen Alkali untersucht. Es ergab sich, daß schon ganz verdünntes Alkali oder Alkalicarbonat Spaltung unter Einwirkung von NH_3 bewirkt, daß aber dabei Allantoin oder Uroxansäure nicht entstehen. Danach kommt das Harnsäureglykol als Zwischenprodukt bei der Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung nicht in Betracht. Verfasser halten es nun für wahrscheinlich, daß die Harnsäure bei der Oxydation oder von vornherein in der alkalischen Lösung aufgespalten wird, und daß so ein Zwischenprodukt von der Formel II



entsteht. Die Verfasser haben zunächst versucht, dies Zwischenprodukt als Alloxansäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ und Harnstoff synthetisch zu gewinnen. Diese Kondensation scheint auch beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid von sich zu gehen, sie ließ sich aber nicht auf der gewünschten Stufe festhalten, sondern geht bis zur Bildung von Allantoin (III)



¹⁾ Compt. rend. de la Soc. de Biol. **83**, 793 [1920].

²⁾ Rob. Behrend u. Rud. Ziegler, Annalen d. Chemie und Pharmazie **410**, 337—373 [1915].

³⁾ R. Behrend, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **365**, 21; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1398.

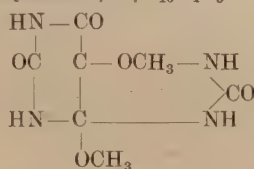
⁴⁾ Biltz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 1677; Chem. Centralbl. **1912**, II, 426.

weiter. Es wurde auch versucht, den Methyl ester der Alloxansäure mit Harnstoff zu kondensieren. Der Ester ließ sich zwar darstellen, aber die Kondensation gelang nicht. Für die Richtigkeit der Annahme, daß bei der alkalischen Oxydation der Harnsäure ein Zwischenprodukt von der Formel II entsteht, spricht die Tatsache, daß bei dieser Oxydation wesentliche Mengen von Allantoin nur entstehen, wenn das saure Kaliumurat entweder vorher in der genügenden Menge Wasser gelöst wird oder wenn man überschüssiges Alkali zusetzt¹⁾.

Derivate: Harnsaures Thallium $C_5H_3O_3N_4Tl$. Farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Abkömmlinge der Harnsäure: An die Doppelbindung des Diphenylglyoxalans lassen sich leicht zwei Halogenatome, Hydroxyl oder Alkoxye anlagern. Analoge Glykole oder Glykoläther konnten in der Harnsäuregruppe nachgewiesen werden.

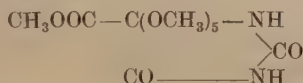
Harnsäureglykoldimethyläther²⁾ $C_7H_{10}N_4O_5$



Darstellung: Durch Behandlung mit Chlor in Methylalkohol mit 15° aus Harnsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine Nadeln aus Methylalkohol und Äther. Schmelzpunkt 202—203° (korr.). Liefert beim Abdampfen mit verdünnter HCl Alloxantin (Rhomboeder zersetzen sich bei 253—255°), bei der Reduktion mit Na-Amalgam Harnsäure, mit rauchender (Schwefelsäure) Pseudoharnsäure. Sichel- bis halbmondförmig. Plättchen aus Wasser. Bei etwa 190° Rotfärbung, 245—255° Entfärbung, über 260° langsame Zersetzung und Bräunung.

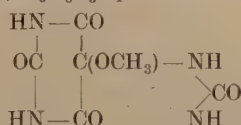
5-Methoxyhydantoin-5-carbonsäuremethylester²⁾ $C_6H_8O_5N_2$



Darstellung: Aus Harnsäureglykoldimethyläther, mit siedendem HCl gesättigtem Methylalkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen aus Essigester. Nadelbüschel aus Wasser. Schmelzpunkt 135—137° (k. Th.), leicht löslich in heißem Wasser oder Methylalkohol. Wird von siedendem Wasser zersetzt. Liefert bei Reduktion mit HJ Hydantoin.

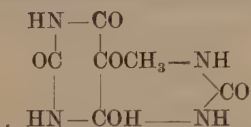
5-Methoxypseudoharnsäure²⁾ $C_6H_8O_5N_4$



Dargestellt aus Harnsäureglykoldimethyläther in konzentrierter HCl.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wenig löslich in Wasser, schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Liefert bei der Reduktion mit Na-Amalgam oder HJ Pseudoharnsäure.

4-Oxy-5-methoxy-4-5-dihydroharnsäure (Harnsäureglykoldiäthylhalbäther) $C_6H_8O_5N_4$

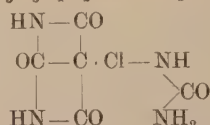


Dargestellt aus Methylpseudoharnsäure beim Kochen mit Essigsäure oder mit Ammoniak.

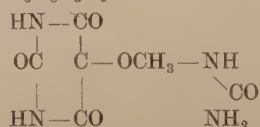
Physikalische und chemische Eigenschaften: Derbe Prismen aus Methylalkohol. Schmelzpunkt 202—203° (k. Th.) unter geringer Zersetzung und sehr schwacher Gelbfärbung. Liefert bei Reduktion mit HJ Hydantoin.

¹⁾ Rob. Behrend u. Rud. Ziegler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **410**, 337—373 [1915].

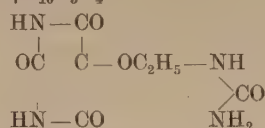
²⁾ H. Biltz u. M. Heyn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **413**, 1—206 [1917].

5-Chlorpseudoharnsäure¹⁾ $C_5H_5O_4N_4Cl + CH_3COOH$ 

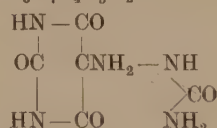
Durch Behandlung von Harnsäure mit Chlor in Eisessig unter Zusatz von 1 Mol. Wasser. Verfilzte Nadelchen mit 1 Mol. Eg. Sintert über 90°. Schmelzpunkt etwa 125° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung. Konnte nicht umkrystallisiert werden. Entsteht auch aus Pseudoharnsäure beim Behandeln mit Chlor in Eg. Liefert bei Reduktion mit HJ oder KJ Pseudoharnsäure. Letztere kann direkt aus Harnsäure durch Chlorierung mit Zinnchlorür erhalten werden.

5-Methoxypseudoharnsäure $C_6H_8O_5N_4$ 

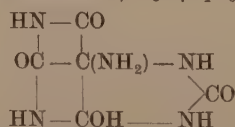
Aus 5-Chlorpseudoharnsäure mit heißem Methylalkohol. Entsteht auch aus Pseudoharnsäure und Chlor in Methylalkohol.

5-Äthoxypseudoharnsäure $C_7H_{10}O_5N_4$ 

Aus 5-Chlorpseudoharnsäure mit kaltem Wasser. Kleine, meist ovale Blättchen. Schmelzpunkt etwa 210° (k. Th.) unter Zersetzung und Rötung, wenig löslich in kaltem Wasser. Wird durch heißes Wasser in Alloxan und Harnstoff gespalten. Liefert mit Wasser bei 45–50° oder mit Wasser und etwas Brom bei Zimmertemperatur Harnsäureglykolhalbhydrat, bei der Reduktion mit Na-Amalgam oder HJ Pseudoharnsäure, beim Erhitzen mit Alkohol oder Methylalkohol Alkosepseudoharnsäure.

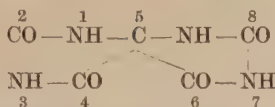
5-Ampopseudoharnsäure¹⁾ $C_5H_7O_4N_5H_2O$ 

Aus 5-Oxypseudoharnsäure mit kaltem Ammoniak. Rechteckige oder quadratische Täfelchen mit 1 Mol. H_2O . Schmelzpunkt 140–147° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung. Läßt sich nicht umkrystallisieren. $(C_5H_7O_4N_5)HCl$. Mikroskopische Spindeln. Verliert mit Wasser oder an der Luft HCl. Aminopseudoharnsäure liefert bei der Reduktion mit HB Uramil $(C_5H_7O_4N_5)NH_3$. Langgestreckte flache Rhomben. Über 70° Rötung, bei 90–95° Aufschäumen und Dunkelrotfärbung, sehr leicht löslich in Wasser unter Abspaltung von NH_3 .

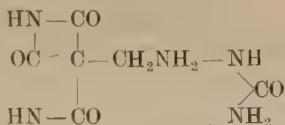
4-Oxy-5-amino-4-5-dihydroharnsäure¹⁾ $C_5H_7O_4N_5$ 

Aus 5-Aminopseudoharnsäure durch Lösen in verdünntem Ammoniak und Ansäuern mit Eg. In gleicher Weise aus 5-Oxypseudoharnsäure. Sechsseitige Täfelchen aus Wasser oder Methylalkohol. Schmelzpunkt 189–191° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung, sehr leicht löslich in heißem Wasser, wenig löslich in Methylalkohol.

¹⁾ Biltz u. Heyn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **413**, 1–206 [1917].

Spiro-5-5-dihydantoin $C_5H_4N_4O_4$ 

Aus 4 Oxy-5-amino-4, 5-dihydroharnsäure beim Kochen mit konzentrierter HCl. Rhomboeder aus Wasser. Ohne Schmelzpunkt, über 400° Zersetzung und Dunkelfärbung, wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. Liefert beim Erhitzen mit Barythydrat in Wasser Allantoin, $C_4H_6O_3N_4$. Monokline (Riedel) prismatische Krystalle aus Wasser. Schmelzpunkt $235-236^\circ$ (k. Th.) unter Aufschäumen. Beim Erhitzen in Kalilauge liefert Spirodihydantoin das K-Salz der Uroxansäure, $K_2C_5H_6O_6N_4$, $3 H_2O$. Rhombische Plättchen aus Wasser. Färbt sich über 220° grau, bei 260° Aufschäumen und Schwärzung.

5-Methylaminopseudoharnsäure $C_6H_9O_4N_5$ 

Aus 5-Oxypseudoharnsäure mit wässrigem Methylamin. Rhombenförmige Tafelchen. Schmelzpunkt $191-192^\circ$ (k. Th.) unter Aufschäumen und Kirschrotfärbung.

Methylammoniumsalz $C_6H_9O_4N_5$, NH_2CH_3 . Derbe schlecht ausgebildete Kryställchen. Schmelzpunkt etwa $110-115^\circ$ unter Aufschäumen und Rötung. Leicht löslich in Wasser. — 5-Methylaminopseudoharnsäure oder ihr Methylammoniumsalz liefern beim Erhitzen in Zinnchlorür oder HCl 7-Methyluramil, $C_5H_7O_3N_2$. Feine Nadelchen aus Wasser.

5-Äthylaminopseudoharnsäure $C_7H_{11}O_4N_5$. Aus Oxypseudoharnsäure und Äthylamin. Sechseckige Tafelchen. Schmelzpunkt $170-171^\circ$ (k. Th.) unter Aufschäumen und Kirschrotfärbung.

Äthylammoniumsalz $C_7H_{11}O_4N_5$, $NH_2C_2H_5$. Rechteckige Tafeln. Zersetzung bei etwa $140-145^\circ$ unter Aufschäumen.

7-Äthyluramil $C_6H_9O_3N_3$, H_2O . Aus Äthylaminopseudoharnsäure oder deren Äthylammoniumsalz mit Zinnchlorür und HCl. Vierseitige rechteckige Prismen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln. Schmelzpunkt 297° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung.

5-Phenylaminopseudoharnsäure $C_{11}H_{11}O_4N_5$. Aus Oxypseudoharnsäure und Anilin in Wasser. Sechseckige Blättchen. Schmelzpunkt $194-195^\circ$ (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung. Spaltet mit heißem Wasser Anilin ab.

Dimethylaminopseudoharnsäure $C_7H_{11}O_4N_5$. Aus Oxypseudoharnsäure mit Dimethylamin und Wasser derbe Nadeln. Schmelzpunkt $191-192^\circ$ (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung. Liefert mit Zinnchlorür und HCl 7, 7-Dimethyluramil, $C_6H_9O_3N_3$, $2 H_2O$. Feine Nadeln in $2 H_2O$ aus Wasser. Schmelzpunkt $283-285^\circ$ (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

5-Diäthylaminopseudoharnsäure $C_9H_{15}O_4N_5$. Aus Oxypseudoharnsäure und Diäthylamin. Flächenreiche, derbe Kryställchen. Schmelzpunkt $163-165^\circ$ (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung.

Amino-Methylamino- und Äthylaminopseudoharnsäure liefern bei der Reduktion in Na-Amalgam ebenfalls die betr. Uramile, Dimethyl- und Diäthylaminopseudoharnsäure, dagegen Pseudoharnsäure.

Alloxansaurer Harnstoff $C_8H_8O_6V_4$. Aus Harnsäureglykolhalbhydrat durch Erwärmen in verdünntem HCl auf $60-70^\circ$. Vierseitige Prismen. Zersetzung bei etwa 155° (k. Th.). Liefert bei der Reduktion mit HJ Hydantoin, bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Parabansäure, mit Methylalkohol und HCl Alloxansäuremethylester.

α - ζ -u. δ -Methylharnsäure¹⁾. Die durch Methylierung in alkalischer Lösung erhaltene rohe Methylharnsäure enthält reichlich 9-Methylharnsäure. Diese Tatsache führte zur Aufklärung der angeblichen Isomerie der 3-Methylharnsäure. In der Literatur finden sich drei Monomethylharnsäuren, die alle das Methyl in 3-Stellung enthalten müssen, die sog. α -, ζ - und

¹⁾ Biltz u. Heyn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **413**, 1—206 [1917].

δ -Methylharnsäuren, die auf verschiedenen Wegen erhalten worden sind. Die Untersuchung ergab, daß die angebliche Isomerie nur auf einer mehr oder weniger starken Verunreinigung der 3-Methylharnsäure durch 9-Methylharnsäure beruht. — α -, γ - und δ -Methylharnsäure sind also aus der Literatur zu streichen.

α -Methylharnsäure. Aus Harnsäure durch Methylierung mit Methyljodid in alkalischer Lösung. Ist 3-Methylharnsäure, die etwa 25% 9-Methylharnsäure enthält. Diese Beimengung läßt sich nicht durch Reinigung über das Na-Salz oder K-Salz entfernen.

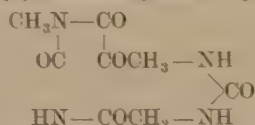
γ -Methylharnsäure. Aus dem sauren K-Salz der Harnsäure in essigsaurer Lösung durch Methylierung mit Methyljodid oder -chlorid. Ist 3-Methylharnsäure, die etwa 10% 9-Methylharnsäure enthält.

δ -Methylharnsäure. Synthetisch dargestellt. Ist die einzige einheitliche 3-Methylharnsäure.

1-Methylharnsäure¹⁾.

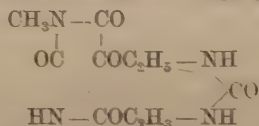
1-Methylharnsäure verhält sich bei mehreren Umsetzungen ebenso wie die gewöhnliche Harnsäure.

1-Methylharnsäure-4-5-glykoldimethyläther $C_8H_{13}O_5N_4$



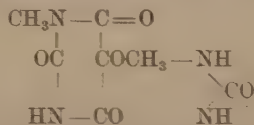
Aus 1-Methylharnsäure und Methylalkohol beim Einleiten von Chlor. Sechseckige Tafelchen. Schmelzpunkt 225° (k. Th.) unter Aufschäumen und schwacher Rötung. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht löslich in Alkohol, ziemlich wenig löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

1-Methylharnsäure-4-5-glykoldiäthyläther $C_{10}H_{16}O_5N_4$



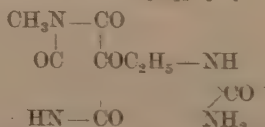
Analog mit Äthylalkohol. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 212° (k. Th.) unter Zersetzung und schwacher Rötung. Löslichkeit wie beim Dimethyläther.

1-Methyl-5-methoxy-pseudoharnsäure $C_7H_{10}O_5N_4$



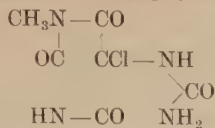
Aus Methylharnsäureglykoldimethyläther mit starker Salzsäure. Aus 1-Methylharnsäure oder 1-Methylpseudoharnsäure in Methylalkohol beim Einleiten von Chlor. Schmale rechteckige Blättchen aus Wasser oder Methylalkohol. Schmelzpunkt 192° (k. Th.) unter Zersetzung und Rötung. Sehr leicht löslich in Wasser u. Äg., zwl. in A., wenig löslich in Chloroform, unlöslich in Äther. Liefert bei der Reduktion in Jodwasserstoff 1-Methylpseudoharnsäure.

1-Methyl-5-athoxypseudoharnsäure $C_8H_{12}O_5N_4$

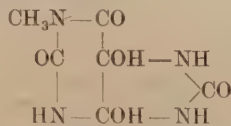


Aus 1-Methylharnsäureglykoldiäthyläther mit konzentrierter HCl. Aus 1-Methylharnsäure oder 1-Methylpseudoharnsäure in Äthylalkohol beim Einleiten von Chlor. Lanzettförmige Blättchen aus Wasser. Schmelzpunkt etwa 216° (k. Th.) unter Zersetzung und Rötung.

¹⁾ Biltz u. M. Heyn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **413**, 1—206 [1914].

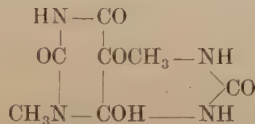
1-Methylchlorpseudoharnsäure $C_6H_7O_4N_4Cl \cdot CH_3COOH$ 

Aus 1-Methylpseudoharnsäure oder 3-Methylharnsäure in Eg. beim Einleiten von Chlor. Undeutliche Kryställchen mit 1 Mol. Eg. Schmelzpunkt gegen 170° unter Aufblähen und Rötung. Liefert in Alkohol oder Methylalkohol die betr. 1-Methyl-5-Alkoxypseudoharnsäuren, bei der Reduktion mit Jodwasserstoff 1-Methylpseudoharnsäure, beim Verreiben mit Wasser.

1-Methylharnsäureglykol $C_6H_8O_5N_4$ 

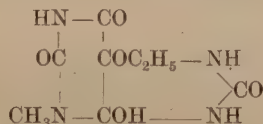
Rhombenförmige schmale Blättchen aus Wasser. Schmelzpunkt 140° (k. Th.) unter Zersetzung und Rötung, sehr leicht löslich in Wasser und Eg., leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Äther.

3-Methyl-4-oxy-5-methoxy-4-5-dihydroharnsäure (3-Methylharnsäureglykolmethylhalbäther) $C_7H_{10}O_5N_4$



Aus 1-Methyl-5-Methoxypseudoharnsäure beim Lösen in Natronlauge und Ansäuern mit HCl. Monosymmetrische tafelige Krystalle vom Gips habitus aus Wasser. Schmelzpunkt 207° (k. Th.) unter Aufschäumen und schwacher Rötung. Liefert bei der Reduktion Hydantoin.

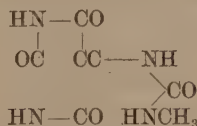
3-Methyl-4-oxy-5-äthoxy-4-5-dihydroharnsäure (3-Methylharnsäureglykoläthylhalbäther) $C_8H_{12}O_5N_4$



Analog aus 1-Methyl-5-Äthoxypseudoharnsäure. Vierseitige Prismen aus Wasser. Schmelzpunkt 203° (k. Th.) unter Aufschäumen und schwacher Rötung. Über 195° Sinterung, leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Wasser, sehr wenig löslich in Äther.

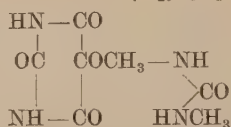
9-Methylharnsäure

Derivate¹⁾: **9-Methyl-5-chlorpseudoharnsäure** $C_6H_7O_4N_4Cl \cdot \frac{1}{2}CH_3COOH$.



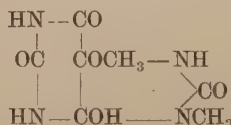
Harnsäure wird mit Methyljodid in alkalischer Lösung methyliert und das Produkt in kaltem Eg. mit einem kräftigen Chlorstrom behandelt. Lanzettförmige Blättchen mit $\frac{1}{2}$ Mol. Eg. Schmelzpunkt $208-210^\circ$ (k. Th.) mit Aufschäumen und Rötung. Läßt sich nicht umkrystallisieren. Liefert mit warmem Wasser Methylharnsäureglykol. Farblose sechseckige Täfelchen aus Wasser. Schmelzpunkt $208-210^\circ$ (k. Th.) unter Aufschäumen.

¹⁾ Biltz u. Heyn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **413**, 1—206.

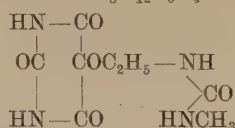
9-Methyl-5-methoxypseudoharnsäure $C_7H_{10}O_5N_4$.

Aus 9-Methyl-5-chlorpseudoharnsäure mit kaltem Methylalkohol. Achteckige oder quadratische Täfelchen aus Methylalkohol. Schmelzpunkt $195-196^\circ$ (k. Th.) unter Zersetzung und Rötung, wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln. Geht beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser über in Methyl.

9-Methyl-4-oxy-5-methoxy-4-5-dehydroharnsäure¹⁾ (9-Methylharnsäureglykolphalbbäther) $C_7H_{10}O_5N_4$

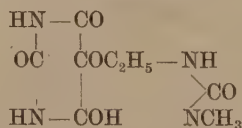


Derbe Würfel oder Rhomboeder aus Wasser. Schmelzpunkt $170-172^\circ$ (k. Th.). Sublimierbar, löslich in Methylalkohol, Eg. und heißem Wasser, ziemlich wenig löslich in Chloroform, sehr wenig löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoff 3-Methylhydantoin.

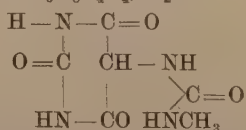
9-Methyl-5-äthoxypseudoharnsäure $C_8H_{12}O_5N_4$ 

Aus 9-Methyl-5-chlorpseudoharnsäure mit wasserfreiem Alkohol. Farblose Nadelchen aus Alkohol. Schmelzpunkt 222° (k. Th.) unter Zersetzung und Rötung, wenig löslich in Alkohol. Lagert sich beim Umkrystallisieren aus Wasser um in

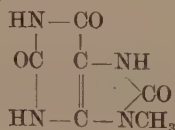
9-Methyl-4-oxy-5-äthoxy-4-5-dihydroharnsäure (9-Methylharnsäureglykoläthylalbbäther) $C_8H_{12}N_4O_5$.



Sechsseitige Blättchen aus Wasser. Schmelzpunkt $190-192^\circ$ (k. Th.), löslich in heißem Wasser, ziemlich wenig löslich in Alkohol und Essig, sehr wenig löslich in den übrigen Lösungsmitteln.

9-Methylpseudoharnsäure¹⁾ $C_6H_8O_4N_4$, H_2O 

Aus 9-Methyl-5-chlorpseudoharnsäure durch Reduktion mit Jodwasserstoff in Eg. Schlecht ausgebildete Nadeln oder Prismen, Schmelzpunkt $260-261^\circ$ (k. Th.) unter Schäumen und Rötung. Zersetzt sich schon bei 150° allmählich. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in den anderen üblichen Lösungsmitteln. Geht beim Kochen mit HCl über in

9-Methylharnsäure $C_6H_8O_3N_4$ 

¹⁾ Biltz u. Heyn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **413**, 1—206.

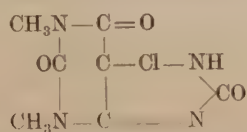
Unregelmäßig ausgebildete Blättchen. Schmelzpunkt etwa 380–400° unter Bräunung, sehr wenig löslich in siedendem Wasser (1 Tl. in 1830 Tln.). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung 1-Methylallantoin, mit Kaliumchlorat und HCl Alloxan. Liefert mit Chlor 9-Methyl-5-Chlorpseudoharnsäure.

1, 3-Dimethylharnsäure¹⁾.



Feine Nadelchen. Zersetzt sich bei etwa 410°.

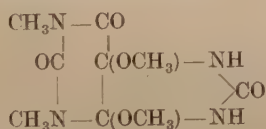
Derivate: 1-3-Dimethyl-5-chlor-4-9-isoharnsäure, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_4\text{Cl}$.



Aus entwässertem Theophyllin in Eg. durch Einleiten von Chlor bei Gegenwart von etwas Jod. Blättchen. Schmelzpunkt 225° (k. Th.) unter Aufschäumen und Braunfärbung. Hygroskopisch zerfließlich. Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoff 1,3-Dimethylharnsäure.

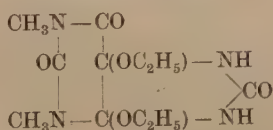
1-3-Dimethylharnsäureglykol. Aus 1, 3-Dimethyl-5-Chlorisoharnsäure und Wasser. Vierseitige Prismen. Schmelzpunkt 183° (k. Th.) unter Rötung und Zersetzung.

1-3-Dimethylharnsäure-4-5-glykoldimethyläther $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_4$.



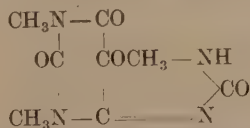
Aus 1, 3-Dimethyl-5-Chlorisoharnsäure mit absolutem Methylalkohol. Sechsseitige Blättchen aus Essigester. Schmelzpunkt etwa 200° (k. Th.) über 180°. Sinterung und Übergang in Dimethylmethoxyisoharnsäure, leicht löslich in Eg. Chloroform, ziemlich leicht löslich in Alkohol, ziemlich wenig löslich in Wasser, unlöslich in Äther. Entsteht auch aus 1, 3-Dimethylharnsäure und Methylalkohol beim Einleiten von Chlor.

1-3-Dimethylharnsäure-4-5-glykoldiäthyläther $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_4$



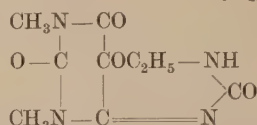
Analog mit Äthylalkohol. Blättchen von rhombischem Umriß aus Essigester. Sintert über 159° unter Umwandlung in Dimethyläthoxyisoharnsäure. Schmelzpunkt etwa 163 bis 165°, sehr leicht löslich in Eg. Alkohol, Chloroform, Wasser, unlöslich in Äther. Beide Glykoläther gehen bei mäßiger Reduktion in Dimethylharnsäure über.

1-3-Dimethyl-5-methoxy-4-9-isoharnsäure $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$

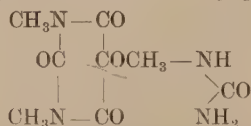


Aus 1, 3-Dimethylharnsäureglykoldimethyläther beim Erhitzen im Vakuum auf 160°. Zugespitzte Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt 207° (k. Th.), leicht löslich in Eg. Wasser, Chloroform, ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Liefert mit Methylalkohol und etwas HCl wieder den Glykoldimethyläther.

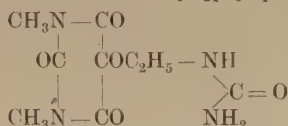
¹⁾ Biltz u. Heyn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **413**, 1–206.

1-3-Dimethyl-5-äthoxy- Δ -4-9-isoharnsäure $C_9H_{12}O_4N_4$ 

Aus 1, 3-Dimethylharnsäureglykoldiäthyläther beim Erhitzen im Vakuum. Aus 1, 3-Dimethyl-5-Chlorisoharnsäure mit Äthylalkohol und Pyridin. Sechseckige Blättchen. Unregelmäßige Prismen aus 50 proz. Alkohol. Schmelzpunkt 195° (k. Th.). Geht mit Äthylalkohol und etwas HCl wieder in Glykoldiäthyläther über.

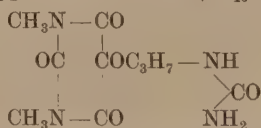
1-3-Dimethyl-5-methoxypseudoharnsäure¹⁾ $C_8H_{12}O_5N_4$ 

Aus 1, 3-Dimethylharnsäureglykoldimethyläther und HCl. Aus 1, 3-Dimethylharnsäure oder 1, 3-Dimethylpseudoharnsäure und Methylalkohol beim Einleiten von Chlor. Rhomboeder aus Wasser. Schmelzpunkt etwa 186° (k. Th.) unter Rötung und Zersetzung, leicht löslich in Eg. Alkohol, Chloroform, ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

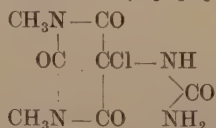
1-3-Dimethyl-5-äthoxypseudoharnsäure $C_9H_{14}O_5N_4$ 

Aus 1, 3-Dimethylharnsäureglykoldiäthyläther mit heißem verdünntem HCl.

Aus 1, 3-Dimethylharnsäure oder 1, 3-Dimethylpseudoharnsäure mit Äthylalkohol und Chlor. Nadelchen aus Wasser. Schmelzpunkt 180° (k. Th.) unter Rötung und Zersetzung, leicht löslich in Alkohol, Eg. Chloroform, ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

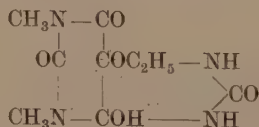
1-3-Dimethyl-5-n-propoxypseudoharnsäure¹⁾ $C_{10}H_{16}O_5N_4$ 

Aus 1, 3-Dimethyl-5-Chlorisoharnsäure und n-Propylalkohol. Zugespitzte Blättchen aus Wasser. Schmelzpunkt 177° (k. Th.) unter Rötung und Zersetzung. Die Alkoxypseudoharnsäuren liefern bei der Reduktion 1, 3-Dimethylpseudoharnsäure.

1-3-Dimethyl-5-chlorpseudoharnsäure $C_7H_9O_4N_4\text{Cl}$ 

Aus 1, 3-Dimethylpseudoharnsäure oder 1, 3-Dimethylharnsäure beim Chlorieren in Eg. Rhomboeder. Schmelzpunkt 140° (k. Th.) unter Aufschäumen und schwacher Rötung. Liefert mit Wasser das Harnsäureglykol, mit Alkoholen die entsprechenden Alkoxypseudoharnsäuren und bei der Reduktion die Pseudoharnsäure.

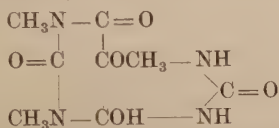
1-3-Dimethyl-4-oxy-5-äthoxy-4-5-dihydroharnsäure $C_9H_{14}O_5N_4$ (1, 3-Dimethylharnsäureglykoläthylhalbäther).



¹⁾ Biltz u. Strufe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **413**, 1—206.

Aus 1, 3-Dimethyl-5-äthoxypseudoharnsäure beim Lösen in NaOH und Fällen mit HCl. Vierseitige Prismen aus Wasser. Schmelzpunkt 244° (k. Th.) unter Aufblähen, leicht löslich in Eg. Alkohol, ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Benzol, Chloroform und Äther.

1-3-Dimethyl-4-ox-5-methoxy-4-5-dihydroharnsäure¹⁾ $C_8H_{12}O_6N_4$; H_2O (1, 3-Dimethylharnsäureglykoldimethyläther).

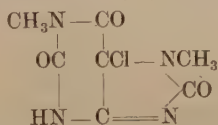


Analog aus 1, 3-Dimethyl-5-methoxypseudoharnsäure. Sechseckige Prismen aus Wasser. Schmelzpunkt 241° (k. Th.) unter Aufschäumen und schwacher Bräunung. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und H_2SO_4 Dimethylparabansäure.

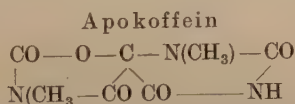
1-7-Dimethylharnsäure²⁾.

Derivate: 1-7-Dimethylpseudoharnsäure. Aus 1,7-Dimethyluramil und Kaliumcyanat in heißem Wasser. Farblose Rhomboeder aus Wasser langsam, aber reichlich löslich in konz. H_2SO_4 . Schmelzpunkt 236° (k. Th.) unter Zersetzung und geringer Bräunung. Liefert mit heißem HCl 1,7-Dimethylharnsäure. Sechseckige Blättchen oder vierseitige Prismen aus Wasser. Schmelzpunkt etwa 387° unter Zersetzung.

1-7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure $C_7H_7O_3N_4Cl$



Aus 1, 7-Dimethylharnsäure in Chloroform beim Einleiten von Chlor. An feuchter Luft zerfließliche voluminöse Fällung. Schmelzpunkt 131° (k. Th.) unter Aufschäumen; gegen 160° Braunfärbung. Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoff 1,7-Dimethylharnsäure. Liefert beim Eindampfen mit Wasser

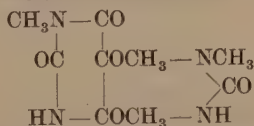


Krystalle aus Wasser. Schmelzpunkt 154–155° (k. Th.). Dagegen liefert 1, 7-Dimethylharnsäure mit warmem Wasser und Chlor oder auch bei der Oxydation mit HCl und Kaliumchlorat

Isoapocaffein, $C_7H_7O_5N_3$.

Krystalle. Schmelzpunkt 176–179° (k. Th.) unter lebhaftem Aufschäumen.

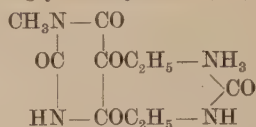
1-7-Dimethylharnsäure-4-5-glykoldimethyläther²⁾ $C_9H_{14}O_5N_4$.



Aus 1, 7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure und Methylalkohol. Aus 1, 7-Dimethylharnsäure und Methylalkohol beim Einleiten von Chlor. Würfelähnliche Rhomboeder, vierseitige Prismen aus Wasser. Schmelzpunkt 171° (k. Th.), sehr leicht löslich in Eg. leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

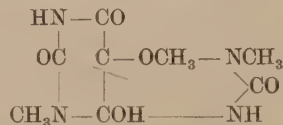
¹⁾ Biltz u. Strufe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **413**, 1–206.

²⁾ H. Biltz u. P. Damm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **413**, 1–206.

1-7-Dimethylharnsäure-4-5-glykoläthyläther¹⁾ $C_2H_{18}O_5N_4$.

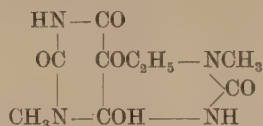
Analog mit Äthylalkohol. Rhomboeder aus Alkohol. Schmelzpunkt 188—189° (k. Th.) über 175°. Sinterung. Beide Glykoläther liefern bei der Reduktion geringe Mengen Jodwasserstoff oder Natriumamalgam 1, 7-Dimethylharnsäure.

3-7-Dimethyl-4-oxy-5-methoxy-4-5-dihydroharnsäure¹⁾ ($C_8H_{12}O_5N_4$ (3, 7-Dimethylharnsäureglykoldimethylhalbäther).

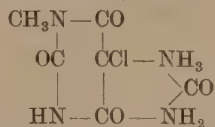


Aus 1, 7-Dimethylharnsäureglykoldimethyläther beim Verreiben mit einigen Tropfen konz. HCl. Aus 1, 7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure beim Eindunsten mit Methylalkohol. Tafelige Krystalle von rhombischem Habitus. Sintert über 235°. Schmelzpunkt 248° (k. Th.). Entsteht auch aus 1, 7-Dimethylpseudoharnsäure und Methylalkohol beim Einleiten von Chlor.

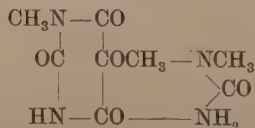
3-7-Dimethyl-4-oxy-5-äthoxy-4-5-dihydroharnsäure $C_9H_{14}O_5N_4$ (3-7-Dimethylharnsäureglykoläthylhalbäther).



Aus 1, 7-Dimethylharnsäureglykoldiäthyläther und Salzsäure. Aus 1, 7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure und Äthylalkohol. Krystalle aus Wasser. Sintert bei 215°. Schmelzpunkt 228° (k. Th.). Liefert bei Methylierung in Methylsulfat und Natronlauge 3, 7, 9-Trimethylharnsäureglykoläthylhalbäther. Schmelzpunkt 175° (k. Th.).

1-7-Dimethyl-5-chlorpseudoharnsäure C_7H_8ONCl .

Aus 1, 7-Dimethylpseudoharnsäure in Chloroform beim Einleiten von Chlor. Über 80° schwache Rötung, bei etwa 150° ziegelrot. Schmelzpunkt 222—223° (k. Th.) unter Zersetzung und Dunkelrotfärbung. Nicht hygroskopisch, löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eg. unlöslich in Äther. Liefert bei Reduktion mit Jodwasserstoff in der Kälte 1, 7-Dimethylpseudoharnsäure, in der Hitze 1, 7-Dimethylharnsäure.

1, 7-Dimethyl-5-methoxypseudoharnsäure¹⁾ $C_8H_{12}O_5N_4$.

Aus 1, 7-Dimethyl-5-chlorpseudoharnsäure und Methylalkohol bei Gegenwart von etwas Pyridin bei Zimmertemperatur. Blättchen von rhombischem Umriß aus Methylalkohol. Bei schnellem Erhitzen zwischen 80—90° schwache Rötung. Schmelzpunkt 173—174° (k. Th.) unter Zersetzung und starker Rötung. Bei langsamem Erhitzen gegen 170° Sinterung und schwache Gelbfärbung, bei etwa 180° Wiederfestwerden. Schmelzpunkt 230—240° unter geringer Zersetzung. Liefert beim Erhitzen auf 165° oder beim Umkrystallisieren aus Wasser 3, 7-Dimethylharnsäureglykoldimethylhalbäther, bei der Reduktion mit Jodwasserstoff 1, 7-Dimethylpseudoharnsäure.

¹⁾ Biltz u. P. Damm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **413**, 1—206.

1, 3, 7-Trimethylharnsäure¹⁾.

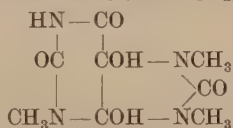
Lange Nadelchen. Schmelzpunkt 345° (k. Th.) mit Zersetzung und Bräunung.

Derivate: **1, 3, 7-Trimethylharnsäureglykoldimethyläther.** Aus Caffein mit Methylalkohol beim Einleiten von Chlor. Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt 178° (k. Th.). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder Jodwasserstoff 1, 3, 7-Trimethylharnsäure.

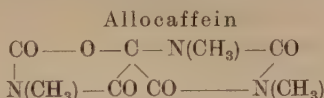
1, 3, 7-Trimethyl-5-methoxypseudoharnsäure $C_9H_{14}O_5N_4$. Aus 1, 3, 7-Trimethylharnsäureglykoldimethyläther in kaltem konz. HCl (neben wechselnden Mengen Apocaffein). Vierseitige Prismen aus Wasser. Schmelzpunkt 189—191° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung, leicht löslich in Methylalkohol und Wasser. Entsteht auch aus 1, 3, 7-Trimethylpseudoharnsäure und Methylalkohol beim Einleiten von Chlor. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam 1, 3, 7-Trimethylpseudoharnsäure, beim Lösen in konz. H_2SO_4 und Verdünnen mit Wasser Apocaffein.

3, 7, 9-Trimethylharnsäure²⁾.

Derivate: **3, 7, 9-Trimethylharnsäureglykol** $C_8H_{12}O_5N_4$.

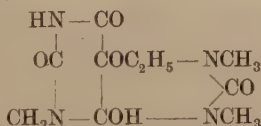


Aus 3, 7-Dimethylharnsäureglykol mit Dimethylsulfat und Natronlauge. Entsteht auch aus 3, 7, 9-Trimethylharnsäure und Wasser beim Einleiten von Chlor. Rhomboeder aus Wasser. Schmelzpunkt 200—201° (k. Th.) unter Aufschäumen, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eg., unlöslich in Äther. Liefert beim Erhitzen und Eindampfen mit Eg.



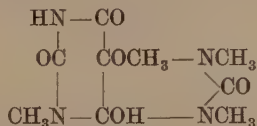
Doppelpyramiden aus Alkohol. Schmelzpunkt 204—205° (k. Th.).

3, 7, 9-Trimethyl-4-oxy-5-äthoxy-4, 5-dihydroharnsäure $C_{10}H_{16}O_5N_4$ (3, 7, 9-Trimethylharnsäureglykoläthylhalbäther).



Aus 3, 7-Dimethylharnsäureglykoläthylhalbäther mit Dimethylsulfat und NaOH. Aus 3, 7, 9-Trimethylharnsäure und Äthylalkohol beim Einleiten von Chlor. Vierseitige Prismen aus Wasser. Schmelzpunkt 175° (k. Th.). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und H_2SO_4 1, 3-Dimethylparabansäure, mit etwas Wasser und konz. H_2SO_4 das vorher beschriebene 3, 7, 9-Trimethylharnsäureglykol.

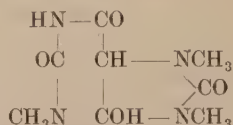
3, 7, 9-Trimethyl-4-oxy-5-methoxy-4, 5-dihydroharnsäure $C_9H_{14}O_5N_4$ (3, 7, 9-Trimethylharnsäureglykoldimethylhalbäther).



Aus 3, 7-Dimethylharnsäureglykoldimethylhalbäther mit Dimethylsulfat und NaOH. Aus 3, 7, 9-Trimethylharnsäure mit Methylalkohol und Chlor. Sechseitige schuppige Tafelchen aus Wasser. Schmelzpunkt 185° (k. Th.).

¹⁾ Biltz u. Heyn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **413**, 1—206.

²⁾ H. Biltz u. W. Damm, Annalen der Chemie u. Pharmazie **413**, 1—206.

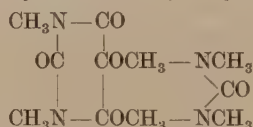
3, 7, 9-Trimethyl-4-oxy-4, 5-dihydroharnsäure¹⁾ $C_8H_{12}O_4N_4$.

Aus 3, 7-Dimethyl-4-oxy-4, 5-dihydroharnsäure mit Dimethylsulfat und NaOH. Rhomboider aus Wasser. Schmelzpunkt 196—197° (k. Th.) nach vorherigem, geringem Sintern, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Liefert mit Alkohol und Chlor 3, 7, 9-Trimethylharnsäureglykoläthylhalbäther, mit Wasser und Chlor 3, 7, 9-Trimethylharnsäureglykol. Ein chlorhaltiges Derivat der 3, 7, 9-Trimethylharnsäure konnte nicht erhalten werden.

1, 3, 7, 9-Tetramethylharnsäure²⁾.

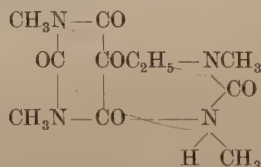
Aus 8-Methoxycafein beim Erhitzen auf 200°. Krystalle aus Wasser. Schmelzpunkt 228° (k. Th.).

Derivate: 1, 3, 7, 9-Tetramethylharnsäure-4, 5-glykodimethyläther ($C_{11}H_{18}O_5N_4$).



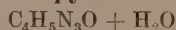
Aus 1, 3, 7, 9-Tetramethylharnsäure mit Methylalkohol beim Einleiten von Chlor. Vierseitige Prismen aus Wasser. Schmelzpunkt 133° (k. Th.), leicht löslich in Eg., Chloroform, ziemlich wenig löslich in Wasser und Alkohol. Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoff Tetramethylharnsäure zurück und beim Erhitzen mit verdünntem HCl Allocaffein.

1, 3, 7, 9-Tetramethyl-5-äthoxypseudoharnsäure $C_{11}H_{18}O_5N_4$.



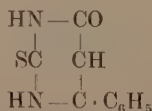
Aus Tetramethylharnsäure und Äthylalkohol beim Einleiten von Chlor. Rechteckige, schmale Blättchen aus Chloroform und Alkohol. Schmelzpunkt 215° unter Aufblähen und Rötung, leicht löslich in Chloroform, Eg., ziemlich wenig löslich in Alkohol und Wasser. Geht beim Kochen mit verdünnter HCl in Allocaffein über. Liefert bei der Reduktion mit wässriger Jodwasserstoffsäure Tetramethylharnsäure, mit Jodwasserstoff in Eg Allocaffein.

1, 3, 7, 9-Tetramethyl-5, 5-spirodihydantoin. (Oxytetramethylharnsäure von E. Fischer). Aus Tetramethylharnsäure in Eg. beim Einleiten von Chlor. Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt 228—229° (k. Th.).

Pyrimidine.**Cytosin-2-oxy-6-aminopyrimidin** (Bd. IX, S. 312).

Derivate: Synthese von 4-Phenyleytosin.

2-Thio-4-phenyl-uracil

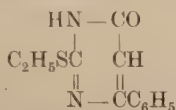


¹⁾ Biltz u. P. Damm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **413**, 1—206.

²⁾ Biltz u. Strufe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **413**, 1—206.

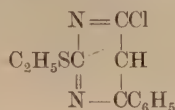
Darstellung: Es werden 3,3 g Na in 45 cem Alkohol (absolut) mit 7 g Harnstoff und 13,8 g Äthylbenzoylacetat 10—12 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Das in Wasser gelöste Na-Salz wird mit HCl ausgefällt. Nadeln vom Schmelzpunkt 259°. — 4-Phenyluracil (III) resultiert durch Kochen des vorstehenden Pyrimidins mit Chloressigsäure, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 270°.

2-Äthylmercapto-4-phenyl-6-oxypyrimidin $C_{12}H_{12}ON_2S$



Durch Einwirkung einer berechneten Menge Äthylbromid auf eine alkoholische Lösung des Na-Salzes des 2-Thio-4-phenyluracils. Aus absolutem Alkohol Nadeln vom Schmelzpunkt 226°, unlöslich in Äther und Wasser, leicht in Benzol. Durch Halogenisierung resultiert

2-Äthylmercapto-4-phenyl-6-chlorpyrimidin $C_{12}H_{11}N_2\text{SCl}$



Darstellung: 22,5 g des Mercaptopyrimidins werden mit 100 cem Phosphoroxychlorid unter Rückfluß gekocht. Kochpunkt 26,5—232°. Durch Hydrolyse mit HCl resultiert glatt

4-Phenyluracil. Durch Kochen des Chlorpyrimidins mit konz. alkohol. NH_3 für 2 Std. bei 130—135° im geschlossenem Rohr resultiert.

2-Äthylmercapto-4-phenyl-6-amino-oxypyrimidin¹⁾ $C_{12}H_{13}N_3S$ (VI). Aus 95 proz. Alkohol. Dünne Platten. Schmelzpunkt 120°.

4-Phenylecytosin $C_{10}H_9ON_3$ (I) resultiert in Form des Hydrobromids durch Kochen mit 11 g der vorstehenden Verbindung mit 75 cem HBr für 6 Stunden in dem Dampfbade. Lange Nadeln, die bei 300° nicht schmelzen und die Zusammensetzung $C_{10}H_9ON_3\text{Br} : \text{H}_2\text{O}$ haben. — Die freie Base erhält man durch Neutralisation mit wässriger NH_3 . Die Base scheidet aus der alkalischen Lösung aus. — Aus heißem Wasser oder Alkohol werden in Rosetten angeordnete Nadeln gebildet. Bis 300° tritt weder Schmelzen noch Zersetzen ein. Nach längerem Stehen werden die Nadeln aus dem absoluten Alkohol umkrystallisiert, es resultieren Blöcke von rhomboedrischer Gestalt. Aus 95 proz. Alkohol resultiert ein Gemisch von Nadeln aus vorwiegend Blöcken. Das krystallinische Wasser wird mit Schwierigkeit bei 120° abgespalten.

Hydrochlorid $C_{10}H_9ON_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ resultiert aus der freien Pyrimidinbase durch Lösen in verdünnter HCl-Lauge farblose Nadeln. Schmelzpunkt 274° (unter Zersetzung). Das Nitrat krystallisiert aus Wasser in zwei verschiedenen Formen. Aus heißem Wasser scheiden sich zuerst Nadeln aus, die sich beim weiteren Abkühlen in prismatische Krystalle umwandeln. Zersetzungspunkt 245°.

Uracil-2, 6-dioxypyrimidin (Bd. IX, S. 317).



Derivate: Synthese von 4-Hexyluracil²⁾ und deren Beziehungen zu Uracilglucosid³⁾.

I. Pyrimidinnucleoside. Die Struktur des Uridins. Die Nucleoside sind charakteristische Purin-KW-Stoffe oder Pyrimidin-KW-Stoffe, die durch partielle Hydrolyse der natürlich vorkommenden Nucleinsäuren entstehen. Strukturell läßt sich die Konstitution dieser Verbindungen nicht genau feststellen. Aus den bisher erhaltenen Resultaten läßt sich folgern, daß die beiden N-Ringe — die Purine der Pyrimidine — mit den KW-Stoffen in gleicher Weise verbunden sind. Die Versuche lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß der Zucker im Falle der Purinnucleoside an ein N-Atom in der 7- oder 9-Stellung des Purinringes gebunden ist. Derartige Hexoseverbindungen sind von Em. Fischer und Helferich⁴⁾ synthetisch dar-

¹⁾ T. Johnson u. E. H. Henningsway, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 378—383 [1915].

²⁾ T. Johnson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **36**, 1891—1899 [1914].

³⁾ T. Johnson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **36**, 1742; Chem. Centralbl. **1914**, II, 992.

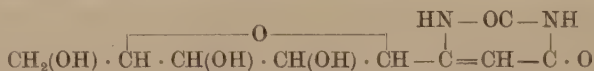
⁴⁾ Fischer u. Helferich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 210; Chem. Centralbl. **1914**, I, 769.

gestellt und sind ihrem chemischen Verhalten nach mit den natürlich vorkommenden Purin-nucleosiden sehr übereinstimmend. Fraglich ist, ob die Pyrimidine — Uracil, Thymin, Cytosin — in Pyrimidinnucleosiden mit KW-Stoffen in Stellung 1 oder 3 verbunden sind. Derartige Verbindungen

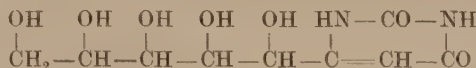


sind ziemlich instabil, wovon letztere die stabilere Form darstellt.

Levene und La Forge¹⁾ geben daher Cytidin und Uridin eine Struktur, in welcher die Ribose in Stellung IV des Pyrimidinringes eingetreten ist. Verfasser²⁾ hat die einfachen Nucleoside des Thymins und Uracils hergestellt. Beschreibung eines weiteren folgt später. Zum Konstitutionsnachweis ist die Reduktion mit HJ ausgeführt, aus dem Grunde, weil durch HJ die Doppelbindung intact bleibt und nur eine Reduktion der Oxygruppe erfolgt. — Die erhaltenen vier alkylsubstituierten Verbindungen sind leicht identifizierbare Verbindungen. Über die Reduktion des Uridins und Cytidins mit HJ ist in der Literatur folgendes bekannt. Nach Levene stellt Uridin



ein Monosubstitutionsprodukt der Isosaccharinsäure dar, während Verfasser Uridin eine Konstitution

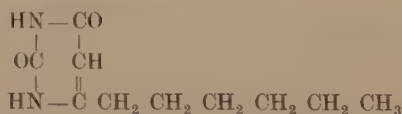


als Monosubstanzprodukt des Alkohols Xylit $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$ zuschreibt.

Uridin müßte bei der Reduktion mit HJ ein 4-Pentyluracil ergeben. Das nächsthöhere Homologen, das 4-Hexyluracil, beschreibt Verfasser im zweiten Teil. Eine Zusammenstellung der normalen Reduktionsprodukte einer Reihe Verbindungen wie Xylit, Mannit, Sorbit diverser Hexonsäuren mit HJ ist gegeben.

n-4-Hexyl-uracil-(2-Thio-4-hexyluracil)³⁾ $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ONS}$. Synthetisch hergestellt aus dem β -Ketonester des Äthylheptylacetats (5 g) mit Thioharnstoff (4 g) in einer Lösung von 1 g Na in 25 ccm Alkohol durch 3stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach dem Abdunsten des Alkohols wird mit Wasser gelöst. Die filtrierte Lösung scheidet durch Ansäuern das 2-Thiopyrimidin aus. — Aus heißem Wasser, worin es wenig löslich ist, schöne farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 145°.

Die Umwandlung in **4-Hexyluracil** $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}$



erfolgt durch mehrstündiges Kochen von gleichen Teilen Thiopyrimidin und Monochloressigsäure (je 4 g) mit 100 g Wasser und zum Schluß mit 10 ccm verdünntem HCl. Das Pyrimidin ist in heißem Wasser fast unlöslich, leicht in Alkohol, aus welchem schöne glänzende Platten vom Schmelzpunkt 170° erhalten werden; löslich in NaOH.

Thannhauser und Dorf Müller⁴⁾ versuchten Pyrimidinzuckerverbindungen durch Erhitzen von wässrigen Lösungen von Aminopyrimidinen mit verschiedenen Zuckerarten dar-

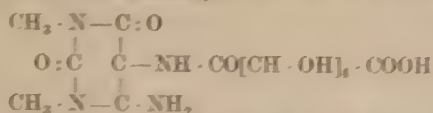
¹⁾ Levene u. Forge, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 608 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1383.

²⁾ Johnson u. Chernoff, Journ. of Biolog. Chem. **14**, 307; Chem. Centralbl. **1913**, I, 2158; Journ. of Amer. Chem. Soc. **35**, 585; **36**, 1742; Chem. Centralbl. **1913**, II, 273; **1914**, II, 992.

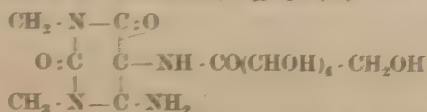
³⁾ T. Johnson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **36**, 1891—1899 [1914].

⁴⁾ Thannhauser u. Dorf Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1304—1308 [1914].

zustellen. Durch Erhitzen von 1, 3-Diamin-2, 6-diaz-4, 5-diaminopterin mit Zuckersäure in Wasser erhält man die Verbindung

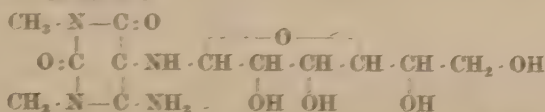


Nadeln aus siedendem Wasser; färbt sich von Gelb zu schmutzig braun und schwarz unter Zersetzung bei 244–285°. Gibt mit konz. NH_4OH keine Färbungsreaktion. Mit Carbanthonsäure liefert obiges Pyrimidin die Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$.

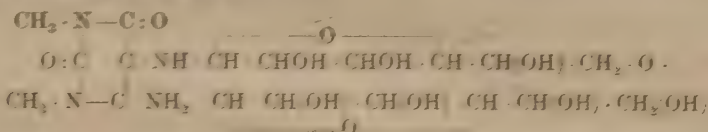


lange farblose Kristallnadeln, aus siedendem Wasser, schmilzt bei 253—254° unter Zersetzung zu einer braungelben Flüssigkeit.

Die Verbindung $C_{12}H_{22}O_7N_4$

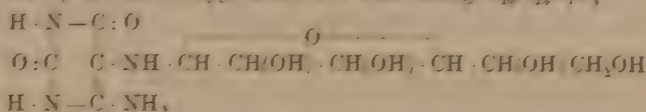


aus Traubenzucker und dem Pyrimidin in siedendem Wasser. Kristallblättchen bzw. gehämmerte Nadelchen aus heißem Wasser durch Alkohol; schmilzt bei 203–207° unter Zersetzung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit; sehr leicht löslich in heißem, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Milchsücker ergibt bei der Kondensation mit der Pyrimidinverbindung in siedendem Wasser die Verbindung $C_{12}H_{16}O_{10}N_4$.

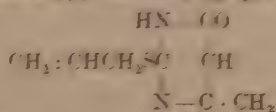


Nadelchen aus wenig siedendem Wasser durch Alkohol, schmilzt bei 218—219° unter Zersetzung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, leicht löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heißem Wasser.

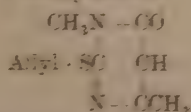
Ähnliche Reaktionsprodukte erhält man mit Galaktose und Maltose. Traubenzucker liefert mit 2, 6-Dioxv-4, 5-diaminopyrimidin die Verbindung $C_{18}H_{18}O_7N_4$.



Kleine hellgelbe Nadelchen aus 30%, Traubenzuckerlösung schmelzen bei langsamem Erhitzen unter Zersetzung bei 180–187°, bei raschem bei 205–206°. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt.

2-Allylmereapto-4-methyl-6-oxypyrimidin: $C_7H_9ON_2S$ 

gibt mit Methyljodid ein normales 1-Methoxyderivat:



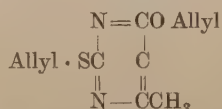
¹ T. Johnson and H. Haggard, *Journ. of Amer. Chem. Soc.* **31**, 177-183 (1909).

Mit Allylbromid, Äthylbromid und Benzylchlorid treten abnorme Reaktionen ein. In keinem Falle die 3 Substitutionsprodukte erhalten. Die Struktur der verschiedenen Mercaptopyrimidine ist aus ihrem Verhalten bei der Säurehydrolyse gefolgert. 2-Allylmercapto-9-methyl-6-oxypyrimidin wird durch Einwirken von Allylbromid auf das Na-Salz des 2-Thio-4-methyluracils in Alkohol erhalten. Aus heißem Wasser farblose Nadeln. Schmelzpunkt 131°. Unlöslich in Äther.

1-Methyl-2-allylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin (s.o.) $C_9H_{12}ON_2S$. Darstellung: 1,5 g Na in 75 ccm absolutem Alkohol werden mit 10 g der vorstehenden Verbindung und überschüssigem Methyljodid bis zur neutralen Reaktion geführt. Das mit Wasser versetzte Gemisch wird mit Äther extrahiert. Hexagonale Tafeln. Schmelzpunkt 43°. Sehr leicht löslich in Eg., Essigäther, Chloroform und Benzol. Bei der Hydrolyse mit HCl resultiert 1,4-Dimethyluracil, $C_6H_8O_2N_2$, Schmelzpunkt 256°.

Aus dem Na-Salz des 2-Allylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidins resultiert mit Allylbromid in Alkohol

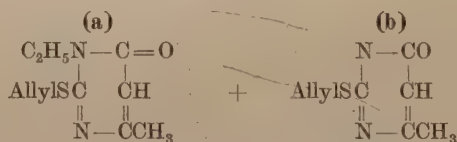
2-Allylmercapto-4-methyl-6-alloxyprimidin.



Ölige Verbindung, die durch HCl-Hydrolyse in 4-Methyluracil vom Schmelzpunkt 290° (aus heißem Wasser) überführt wird.

Durch Bromierung (mit 2 Mol.) des 2-Allylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidins in Eg. resultiert

2-Dibrompropylmercapto-4-methyl-5-brom-6-oxypyrimidin $C_8H_9N_2Br_3S$. Aus 95 proz. Alkohol. Rosetten oder Nadeln, Schmelzpunkt unter Zersetzung 160—165°. 2-Allylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin gibt in Form des Na-Salzes in Alkohol mit Äthylbromid ein nicht trennbares Gemisch von **1-Äthyl-2-allylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin** (a) mit 2-Allylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin (b)



Kochpunkt 14—18 des Gemisches 168—170°. Das Ölgemisch ist unlöslich in NaOH. Durch HCl-Hydrolyse resultiert ein Gemisch von **1-Äthyl-4-methyluracil** mit **4-Methyluracil** in etwa gleichen Mengen.

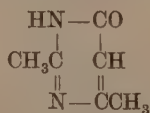
Analog resultiert mit Benzoylchlorid ein Gemisch von **1-Benzyl-2-allylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin** (a) mit **2-Allylmercapto-4-methyl-6-benzoxypyrimidin** (b)



Kochpunkt 14—15 des Gemisches 225—235°.

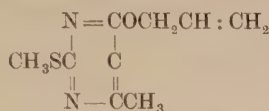
Bei der Hydrolyse mit HCl resultiert ein Gemisch von **1-Benzyl-4-methyluracil** (farbl. Prismen, Schmelzpunkt 194—195°) mit **4-Methyluracil**.

2-Methylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin¹⁾.



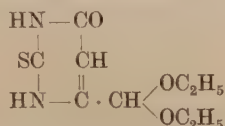
Hergestellt durch Einwirkung von Methyljodid auf 2-Thio-4-methyluracil in Gegenwart von Natriumäthylat, gibt mit Allylbromid

¹⁾ T. Johnson u. H. Haggard, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 177—183 [1915].

2-Methylmercapto-4-methyl-6-alloxy-pyrimidin $C_9H_{13}ON_2S$.

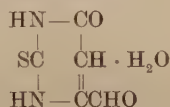
Kochp.₁₇ = 160—164°. Gibt bei der Hydrolyse 4-Methyluracil.

Synthese des **Uracil-4-aldehyds**¹⁾. Äthyl-γ-diäthoxyacetoacetat²⁾ $(C_2H_5O)_2CH \cdot COCH_2COOC_2H_5$ gibt durch längeres Erwärmen in Alkohol mit Na-Äthylat und Thioharnstoff ein Pyrimidin, das

Diäthylacetat des 2-Thiouracil-4-aldehyds $C_9H_{14}O_3N_2S$ 

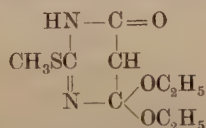
Durch Kochen der wässrigen Lösung mit Tierkohle gereinigt. Aus Alkohol dicke rhombische Blöcke vom Schmelzpunkt 160°, löslich in kaltem HCl, wenig löslich in Wasser. Ein Entsulfurieren dieser Verbindung gelingt nicht.

Durch HCl-Hydrolyse wird gebildet

2-Thiouracyl-4-aldehyd $C_5H_4O_2N_2S \cdot H_2O$ 

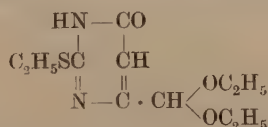
Aus verdünntem HCl goldgelbe glänzende Platten vom Zersetzungspunkt 250°. Das **Aldehyd** krystallisiert mit 1 Mol. H_2O , welches erst bei 160—170° abgespalten wird, leicht löslich in Alkohol und Essig. In heißem Wasser löslich, wird in der Kälte als Teer ausgeschieden. Gleichfalls als Teer aus Eg.-Lösung mit Wasser ausfällbar.

Phenylhydrazon $C_{11}H_{10}ON_4S$. Gelbe Nadeln, die bei 300° nicht schmelzen, unlöslich in Alkohol, Benzol, PÄ, wenig löslich in Wasser.

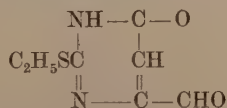
Diäthylacetat des 2-Methylmercapto-6-oxy-4-aldehydopyrimidins¹⁾ $C_6H_{16}O_3N_2S$ 

Hergestellt durch Einwirken von Methyljodid auf das Diäthylacetat des 2-Thiouracyl-4-aldehyds in Alkohol in Gegenwart von Na-Methylat. Aus Alkohol Nadeln. Schmelzpunkt 133°.

In analoger Weise resultiert das

Diäthylacetat des 2-Äthylmercapto-6-oxy-4-aldehydopyrimidins $C_{11}H_{18}O_3N_2S$ 

Aus kaltem Wasser farblose schlanke Nadeln. Schmelzpunkt 128°; sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol. Durch Hydrolyse mit verdünntem HCl resultiert

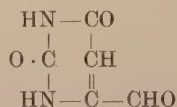
2-Äthylmercapto-6-oxy-4-aldehydpyrimidin $C_7H_8O_2N_2S$.

¹⁾ T. Johnson u. L. Cretcher jun., Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 2144—2151 [1915].

²⁾ Dakin, Dudley, Journ. of Chem. Soc. London **105**, 2453; Chem. Centralbl. **1915**, I, 37.

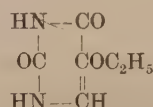
Durch Einengen in Form verlängerter Prismen erhalten, Schmelzpunkt 145° , löslich in heißem Wasser und verdünntem HCl, wenig löslich in Alkohol. Das **Aldehyd** gibt ein kristallinisches Hydrazon.

Uracil-4-aldehyd ¹⁾ $C_5H_4O_3N_2 \cdot H_2O$

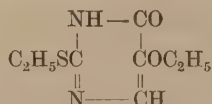


Durch Hydrolyse des 2-Äthylmercaptopyrimidinacetats mit konz. HCl. Aus verdünnter HCl kleine, verzerrte, in Rosetten angeordnete Prismen, die bis 300° nicht schmelzen. Der Krystallwassergehalt wird bei 130° abgespalten.

2, 6-Dioxy-5-äthoxypyrimidin ²⁾ $C_6H_8O_3N_2$

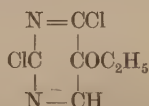


Durch Entsulfurieren von 2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin ³⁾



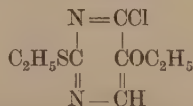
Schmelzpunkt 275° unter Zersetzung. Identisch mit der von Johnson und McCollum (l. c.) durch HCl-Hydrolyse aus vorstehender Verbindung erhaltenen Verbindung.

2, 6-Dichlor-5-äthoxypyrimidin



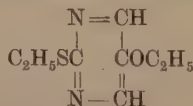
Resultiert durch Einwirken von 140 g POCl_3 auf 35 g 2, 6-Dioxy-5-äthoxypyrimidin bei $120-130^{\circ}$ (3 Stunden), Schmelzpunkt 51° ($41-42^{\circ}$) ⁴⁾. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich und wird durch kochendes Wasser nicht zersetzt. Mit konz. HCl tritt Hydrolyse ein.

2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin



Eine Entsulfurierung ist nicht gelungen. Bei der Reduktion von 10 g mit 25 g Zinkstaub in 75 ccm Wasser und 75 ccm Alkohol durch 3ständiges Kochen resultiert

2-Äthylmercapto-5-äthoxypyrimidin ⁵⁾ $C_8H_{12}ON_2S$



Aus PÄ dünne, transparente Platten oder Prismen vom Schmelzpunkt $31-32^{\circ}$. Löslich in Äther, Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Verbindung ist eine schwache Base, löslich in Salzsäure, mit Alkali ausfällbar. Das **Hydrochlorid** erleidet mit Wasser leicht Hydrolyse. Mol.-Gewicht 184, gefunden 180—182. Nach der Extraktion obigen Pyrimidins mit Äther aus der Reduktionsflüssigkeit wird mit Alkali versetzt, wobei ein unlöslicher kristallinischer Niederschlag resultiert. Aus Alkohol schöne Nadeln vom Schmelzpunkt $126-127^{\circ}$.

¹⁾ T. Johnson u. L. Cretcher jr., Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 2144—2151 [Sept. 1915].

²⁾ T. Johnson u. A. Joyce, Journ. of Amer. chem. Soc. **37**, 2151—2164 [1915].

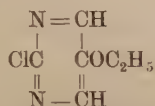
³⁾ Johnson u. McCollum, Journ. of Biolog. Chem. **1**, 437; Chem. Centralbl. **1906**, II.

⁴⁾ Johnson u. Guesde, Journ. of Amer. Chem. Soc. **42**, 284; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1637.

⁵⁾ T. Johnson u. L. Cretcher jr., Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 2151—2164 [Sept. 1915].

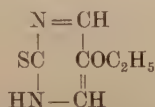
Unlöslich in Alkali und kaltem Wasser, löslich in Alkohol und heißem Wasser. Die Konstitution dieser Verbindung ist noch nicht festgestellt. Wird die Reduktion ohne Alkohol vorgenommen, so ist die Ausbeute an 2-Äthylmercapto-5-äthoxypyrimidin äußerst gering infolge der Bildung von Zersetzungsprodukten. — **Hydrochlorid** $C_8H_{12}ON_2S \cdot HCl$. Kurze Prismen vom Schmelzpunkt $120-121^\circ$. — **Platinsalz** $(C_8H_{12}ON_2S)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Goldgelbe Prismen vom Schmelzpunkt $165-166^\circ$. Eine Entsulfurierung des 2-Äthylmercapto-5-äthoxypyrimidins mit Monochloressigsäure. Pyrimidin IX mit Monochloressig gelingt nicht; auch wird die Verbindung durch weitere Zinkstaubbehandlung nicht weiter reduziert. Auch die Erhitzung mit alkoholischer NH_3 auf $175-185^\circ$ führt zu keiner Einwirkung.

2-Chlor-5-äthoxypyrimidin ¹⁾ $C_6H_7ON_2Cl$



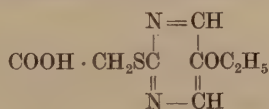
Durch Reduktion von 20 g 2,6-Dichlor-5-äthoxypyrimidins mit 40 g Zinkstaub in 100 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser. Es wird $1\frac{1}{2}$ Stunden gekocht. Löslich in Äther, Alkohol und Benzol sowie in Salzsäure, unlöslich in Alkalien und in Wasser. Aus verdünntem Alkohol dünne, transparente Platten vom Schmelzpunkt 70° . Die Verbindung ist geruchlos, in geringer Menge schmeckt die Verbindung süß, sie wirkt kühlend auf die Zunge. Durch Einwirkung von KSH resultiert

2-Thio-5-äthoxypyrimidin $C_6H_8ON_2S$



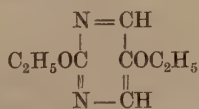
Das Gemisch wird 5 Stunden gekocht. Aus 20 Tln. Eg. kleine, gelbe Säulen. Schmelzpunkt $192-193^\circ$. Wenig löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser, Äther und HCl. Löslich in Alkohol, mit Salzsäure ausfällbar. Mit Bleiacetat oder Quecksilberoxyd werden metallische Sulfide gebildet. Aus den essigsauren Laugen wird mit Wasser eine Verbindung in der Zusammensetzung $C_{12}H_{16}O_2N_4S_2$ ausgefällt. Aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 125° . Löslich in Alkohol und Salzsäure. — Durch Einwirkung von Äthylbromid auf das K-Salz des 2-Thio-5-äthoxypyrimidins resultiert 2-Äthylmercapto-5-äthoxypyrimidin (Schmelzpunkt $31-32^\circ$).

5-Äthoxypyrimidin-2-thioglykolsäure $C_8H_{10}O_3N_2S$



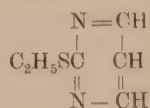
Durch Kochen von 2-Thio-5-äthoxypyrimidin mit Chloressigsäure. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt $137-138^\circ$. Löslich in Alkohol, unlöslich in Salzsäure. Versuche, die Säure mit HCl zu hydrolysieren, sind fehlgeschlagen.

2-5-Diäthoxypyrimidin ¹⁾ $C_8H_{12}O_2N_2$

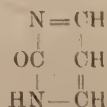


Bildung durch Einwirkung von Na-Äthylat auf 2-Chlor-5-äthoxypyrimidin (VII), Kochp. ₂₄ = 142° , schöne große transparente Platten vom Schmelzpunkt 19° . Eine Platte war 1,375 Zoll lang und 0,125 Zoll dick. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in konz. Salzsäure, Äther, Alkohol und Benzol. Mit $CaCl_2$ bildet das Pyrimidin eine Doppelverbindung. — **Hypochlorid** $C_8H_{12}O_2N_2 \cdot HCl$. Farblose, leicht hydrolysierbare Nadeln. — **Doppelplatinsalz** $(C_8H_{12}O_2N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Goldgelbe Prismen, die unter Zersetzung bei 176° schmelzen.

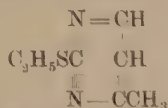
¹⁾ T. Johnson u. L. Cretcher jr., Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 2151—2164 [Sept. 1915].

2-Äthylmercaptopyrimidin $C_6H_8N_2S$ 

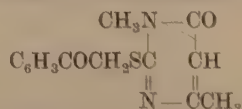
Durch Reduktion des 2-Äthylmercapto-6-chlorpyrimidins¹⁾ mit Zinkstaub in verdünntem Alkohol (Kochp. ₂₀ = 115°), unangenehm stechend riechendes Öl, welches an der Luft stark dunkelt. In Salzsäure löslich, desgleichen in Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Alkohol. Von dem nebenbei gebildeten Uracil wird es durch Ätherextraktion getrennt. — **Hydrochlorid** $C_6H_8N_2S \cdot HCl$. Farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 98–99°, leicht hydrolysierbar. Das **Doppelplatinsalz** $(C_6H_8N_2S)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Büschel, goldgelber Niederschlag vom Schmelzpunkt 166°.

2-Oxypyrimidin $C_4H_4ON_2$ ²⁾.

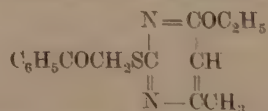
Durch Hydrolyse mit konz. HCl bzw. HBr, wobei das **Hydrochlorid** $C_4H_4ON_2 \cdot HCl$, Schmelzpunkt 203–205° bzw. das **Hydrobromid** $C_4H_4ON_2 \cdot HBr$ gebildet wird. Das freie Pyrimidin resultiert aus dem Hydrochlorid durch Einwirkung von Na(OH). Lichtgelbe amorphe Substanz, die bei 320° nicht schmilzt. Wenig löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Eg., unlöslich in Äther und Benzol. Die Verbindung besitzt basische und saure Eigenschaften.

2-Äthylmercapto-4-methylpyrimidin $C_7H_{10}N_2S$ 

Durch Reduktion von 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-chlorpyrimidin³⁾ vom Kochp. ₁₃ = 142° mit Zinkstaub in verdünntem Alkohol. Kochp. ₁₈ ₁₉ = 123–124°. Stechend riechendes Öl. Unlöslich in Alkohol und Wasser, löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Die Verbindung besitzt basische Eigenschaften. — **Hydrochlorid** $C_7H_{10}N_2S \cdot HCl$, Prismen vom Schmelzpunkt 141–142°, leicht hydrolysierbar. — **Doppelplatinsalz** $(C_7H_{10}N_2S)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Nadeln, Schmelzpunkt 165–166°.

1, 4-Dimethyl-2-benzoylmercapto-6-oxypyrimidin⁴⁾ $C_{14}H_{14}O_2N_2S$ 

Darstellung: 5 g 2-Benzoylmethylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin werden in 50 cem absolutem Alkohol, der 1 Mol. Na (0,47 g) enthält, gelöst und mit 2,73 g Methyljodid auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Gemisch neutral reagiert. Durch Einengen im Vakuum resultiert das Pyrimidin in Form prismatischer Krystalle. Aus Alkohol kurze, gut ausgebildete Prismen. Schmelzpunkt 155°. Durch Hydrolyse mit konz. HCl resultiert ein Gemisch aus 2, 5-Diphenyl-1, 4-dithien (schmilzt aus Alkohol bei 116–118°) und 1, 4-Dimethyluracil (schmilzt aus heißem Wasser bei 259–262°).

2-Benzoylmethylmercapto-4-methyl-6-äthoxypyrimidin $C_{14}H_{15}O_2N_2S$ 

1) Wheeler u. Johnson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **29**, 497; Chem. Centralbl. **1903**, I, 1310; — Wheeler, Bristol, Journ. of Amer. Chem. Soc. **33**, 750; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1709.

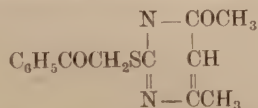
2) T. Johnson u. L. Cretcher jr., Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 2151–2164 [1915].

3) Johnson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, 351; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1933.

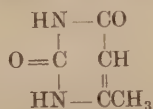
4) T. Johnson u. R. Moran, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 2591–2597 [1915].

Darstellung: Aus 5 g 2-Benzoylmethylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin und 2,5 g Äthylbromid in 50 ccm absolutem Alkohol, die 0,44 g Na enthalten. Durch Einengen werden flache Prismen erhalten, die aus Essigester mit $\frac{1}{2}$ Mol. des Lösungsmittels krystallisieren, Schmelzpunkt $83,5^\circ$. Wenig löslich in Benzol und Äther, sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. Beim Arbeiten in methylalkoholischer Lösung resorbiert das gleiche Pyrimidin. — Die gleiche Verbindung erhält man auch durch Einwirkung von 2,44 g Benzylchlorid auf 5 g 2-Benzoylmethylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin in 50 ccm Alkohol, das 0,44 g Na enthält, bei 3stündigem Erwärmen mit Wasserbad. — Wird die gleiche Reaktion mit Methylchlorid in methylalkoholischer Lösung ausgeführt, so resultiert

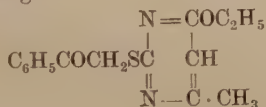
2-Benzoylmethylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin $C_{14}H_{14}O_2N_2S^1)$



Die Reaktion ist nach 12stündiger Einwirkung im Wasserbad beendet. Nach der Filtration wird eingengt. Die mit Äther gewaschenen Krystalle ergeben aus Essigester schlanke Nadeln vom Schmelzpunkt $143-144^\circ$. Durch Hydrolyse mit konz. HCl erhält man ein Gemisch von 2, 5-Diphenyl-1, 4-dithien (aus Alkohol). Schmelzpunkt $116-117^\circ$ und 4-Methyluracil.



Das Methoxypyrimidin ergibt beim Kochen mit Alkohol keine Umwandlung in der entsprechenden Äthoxyverbindung.



Thymin, 5-Methyluracil, 5-Methyl-2, 6-dioxypurin (Bd. IX, S. 321).



Derivate: Synthese von **Thymin-4-aldehyd**²⁾.

Äthyl-diäthoxyacetat $(C_6H_5O)_2 \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$

Darstellung: Zu einer am Rückflußkühler erhitzten Lösung von 3 Mol. (56,2 g) Na in 800 ccm absolutem Alkohol wurde 1 Mol. (105 g) Dichloressigsäure allmählich zugefügt. Das sich ausscheidende NaCl wurde abfiltriert, die Lösung nochmals 3 Stunden erhitzt und wieder von weiterem NaCl filtriert. Die alkoholische Lösung des Na-Salzes der Diäthoxyessigsäure wurde unter vermindertem Druck zu einer dunklen Masse eingedampft und diese in wässriger Lösung in der Kälte mit kalter AgNO_3 -Lösung (145 g AgNO_3 in 200 ccm Wasser) versetzt. Das voluminöse Silbersalz, vereinigt mit der eingedampften Mutterlauge, wurde in ätherischer Suspension mittels Jodäthyl (145 g) in den Äthylester verwandelt, der nach Abfiltrieren des AgP und Verdunsten des Äthers als farbloses Öl zurückblieb. Im Vakuum rektifiziert, liefert das Rohprodukt 93 g reinen Esters vom Kochpunkt $94-98^\circ$ bei 19 mm Druck. Ausbeute: 65% der Theorie.

Äthyl- α -methyl- γ - γ -diäthoxyacetoacetat



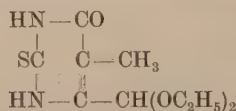
Darstellung: 65 g Diäthoxyäthylessigester werden mit 110 g Propionsäureester und 24 g Natriumdraht sukzessive gemischt und mehrere Stunden bis zum völligen Verschwinden des Na auf 80° am Rückflußkühler erhitzt. Aus der mit Eiswasser versetzten Lösung entfernte Ätherextraktion die Hauptmenge der nicht veränderten Ester, aus der wässrigen Lösung

¹⁾ T. B. Johnson u. R. Moran, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 2591—2597 [1915].

²⁾ T. B. Johnson u. L. Cretcher jr., Journ. of Biol. Chem. **26**, 99—113 [1917].

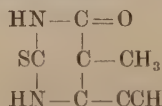
wurde dann nach Ansäuern das Kondensationsprodukt durch Ausschütteln mit Äther erhalten und durch Fraktionierung im Vakuum gereinigt. Bei 18 mm Druck und 140° destillierten 60 g der öligen Verbindung entsprechend 70% der Theorie, berechnet auf angewandten Diäthoxyessigester.

2-Thio-4-diäthoxyethyl-5-methyl-6-oxypyrimidin ¹⁾ $C_{10}H_{16}O_3N_2S$



Darstellung: 9 g Na in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst, dazu 40 g Thioharnstoff und 51 g des vorher beschriebenen β -Ketonesters. Nach 6stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wird der Alkohol verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Essigsäure angesäuert. Das ausfallende Öl krystallisiert schnell. Aus heißem 50 proz. Alkohol umkrystallisiert erhält man 39 g einer Substanz mit großen Blöcken krystallisierend. Schmelzpunkt 119–120°, wenig löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

2-Thio-5-methyl-6-oxypyrimidin-4-aldehyd ¹⁾ (**2-Thiothyminaldehyd**) $C_6H_6O_2N_2S$

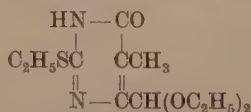


Darstellung: Aus dem vorher beschriebenen Acetal durch Hydrolyse mit HCl, Ausbeute quantitativ. Das nach Verdampfen der HCl zurückbleibende Pulver ist hellgelb gefärbt. Schmelzpunkt 232° unter Zersetzung, löslich in heißem Wasser, Alkohol, Essigsäure, in verdünnter HCl leichter als in Wasser. Wenn aus letzterer langsam krystallisiert, enthält der Aldehyd 1 Mol. Krystallwasser. Aus Alkohol krystallisiert farblos, beim Erhitzen wieder gelb werdend. Schmelzpunkt 232–233°. Reduziert ammoniakalisch. Silberoxydlösung, aber nicht Fehlingsche Lösung.

Derivate: **2-Thiothyminaldehydphenylhydrazon.** Krystallisiert aus Eg. in langen prismatischen Nadeln, die bei 265° dunkel werden, bei 287° unter Zersetzung schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

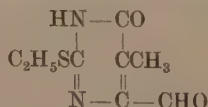
Oxim des 2-Thiothyminaldehyds. Eine natronalkalische Lösung des Aldehyds gibt mit Hydroxylaminchlorhydrat bei Zimmertemperatur nach 12 Stunden das Na-Salz des Oxims als weißes Pulver. Durch Ansäuern mit Eg. wird es in das freie Oxim umgewandelt, das aus Eg. in hexagonalen Platten krystallisiert. Schmelzpunkt 233°, sehr wenig löslich in heißem Alkohol und Essig, fast unlöslich in heißem Wasser. Das Anil entsteht durch mehrstündiges Erhitzen des Aldehyds mit Anilin. Gelbe Verbindung, unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in Eg. Krystallisiert aus letzterem in gelben hexagonalen Platten. Zersetzung bei 274°.

2-Äthylmercapto-4-diäthoxyethyl-5-methyl-6-pyrimidin ¹⁾ $(C_{12}H_{21}O_3N_2S)$



Beim Erhitzen von 20 g des Thiothyminaldehyds in 250 ccm absolutem Alkohol bei Gegenwart von 1,9 g Na gelöst, mit 15 g Bromäthyl, bis die Lösung neutral reagiert. Die filtrierte und auf 25 ccm konz. Lösung wird mit Wasser gefällt; das ausfallende Öl krystallisiert schnell. Ausbeute 22 g theoretisch. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eg., wenig löslich in Wasser. Krystallisiert aus 50 proz. Alkohol in längeren Nadeln. Schmelzpunkt 100°.

2-Äthylmercapto-5-methyl-6-oxypyrimidin-4-aldehyd ¹⁾ $(C_8H_{10}N_2O_2S)$



¹⁾ T. Johnson u. L. Cretcher jr., Journ. of Biol. Chem. **26**, 99–113 [1917].

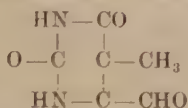
Beim Eindampfen des vorher beschriebenen Acetals mit 50proz. Essigsäure. Weißes Produkt, wenig löslich in heißen Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Krystallisiert aus Alkohol in langen Nadeln. Schmelzpunkt 186°. Reduziert Fehlingsche Lösung nicht und ammoniakalische Silberoxydlösung erst bei längerem Erhitzen.

Derivate: **Phenylhydrazon**. Aus Alkohol in Nadeln krystallisiert die Tendenz zur Rosettenbildung zeigend. Erweicht bei 201° und zersetzt sich bei 238°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Eg.

Oxim. Dargestellt wie die analoge Verbindung des 2-Thiothyminaldehyds. Krystallisiert aus 60proz. Essigsäure in gewundenen, länglichen Prismen, die sich bei 235° zersetzen. Farblos, unlöslich in Alkohol und Wasser, sehr leicht löslich in Eg.

Anil konnte nicht erhalten werden. Beim Versuch wird die Mercaptogr. des Äthylmercaptans abgespalten.

2, 6-Dioxy-5-methylpyrimidin-4-aldehyd¹⁾ (Thymin-4-aldehyd) $C_6H_6O_3N_2 + H_2O$



In quantitativer Ausbeute beim 48stündigen Erhitzen des Acetals des 2-Äthylmercaptop-4-thyminaldehyds mit HCl. Nach dem Verdampfen der Lösung hinterbleibt ein weißes Pulver vom Schmelzpunkt 205°. Krystallisiert aus verdünnter HCl in gewundenen, prismatisch zu Rosetten vereinigten Nadeln oder hexagonalen Platten mit 1 Mol. Krystallwasser, aus absolutem Alkohol mit 1 Mol. Krystallalkohol. Reduziert sowohl Fehlingsche Lösung als ammoniakalische Silberoxydlösung. Löslich in Eg. und in Wasser. Schmelzpunkt der reinen Substanz 212—213°.

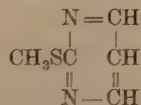
Derivate: **Phenylhydrazon**. Gelbe, vielfach zu Rosetten vereinigte Nadeln. Zersetzung bei 272° ohne vorheriges Schmelzen. Wenig löslich in Wasser, leicht in Essig.

Oxim. Präpariert wie die vorigen. Krystallisiert aus Eg. in länglichen, vierseitigen Platten. Zersetzung bei 257°. Sehr wenig löslich in Essigsäure, unlöslich in Alkohol und Wasser.

Anil. Aus Eg. in langen gelben Nadeln krystallisierend. Erweicht bei 265°. Zersetzt sich bei 272°. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Die Reduktion von 2-Mercapto-6-chlorpyrimidin²⁾. Verbindungen, die Methyl- bzw. Äthylmercaptogruppen in der 2-Stellung des Pyrimidinringes enthalten, ergeben bei der Reduktion gute Ausbeuten. Werden Basen des 2-Methylmercaptopyrimidintyps mit Na in Alkohol behandelt, so tritt nicht nur intermediär völlige Reduktion zum Hexahydroderivat ein, sondern Aufspaltung des Pyrimidinringes in Trimethyldiamin und Methylmercaptan. Der andere mögliche Weg, die Bildung des säurefreien Pyrimidins und dessen Aufspaltung in Formaldehyd und Trimethyldiamin konnte nicht festgestellt werden. Eine Erhöhung der Kapazität des Pyrimidinmoleküls wird durch Umwandlung des 2-Mercapto-6-oxypyrimidins erreicht. Die Oxypyrimidine sind äußerst schwache Basen und besitzen saure Eigenschaften infolge des Vorhandenseins der CO-NH-Gruppe. Die 2-Mercaptochlorpyrimidine sowie die zugehörigen 2-Mercaptopyrimidine sind unlöslich in Alkalien, sie enthalten keinen ionisierbaren H und bilden mit Salzsäure Salze, die instabil sind und in wässriger Lösung dissoziieren. Die 2-Mercaptopyrimidine bilden mit Alkylhaliden charakteristische Additionsprodukte.

2-Methylmercaptopyrimidin²⁾ $C_5H_6N_2S$



Farbloses Öl, dessen Geruch an Pyridin und Chinolin erinnert. An der Luft tritt langsam Verfärbung ein. Mit Dampf flüchtig. Die wässrige Lösung ist neutral. 1 Teil der Base löst sich in 20 Teilen kaltem Wasser. Gibt mit Salzsäure Salze. Kochp. ¹⁴ 99—100°.

2-Methylmercapto-6-chlorpyrimidin²⁾. Durch Einwirkung von POCl_3 auf 2-Methylmercapto-6-oxypyrimidin, wird in Portionen von 20 g mit 40 g Zinkstaub, 100 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser reduziert.

¹⁾ T. Johnson u. L. Cretcher jr., Journ. of Biolog. Chem. **26**, 99—113 [1917].

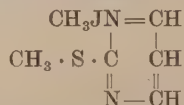
²⁾ T. Johnson u. B. Joyce, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 1385—1392 [1917].

Derivate des 2-Methylmercaptopyrimidins.

Hydrochlorid, $C_5H_6N_2S \cdot HCl$. Nadeln vom Schmelzpunkt 147° .

Hydrobromid $C_5H_6N_2S \cdot HB$. Aus absolutem Alkohol rechtwinklige Prismen vom Schmelzpunkt 187° .

1, 1-Methyljodid-2-methylmercaptopyrimidin $C_6H_9N_2S$



Aus absolutem Alkohol unregelmäßige prismatische Nadeln oder Stäbchen vom Schmelzpunkt $146-147^\circ$. Sehr leicht löslich in Wasser. Konz. H_2SO_4 spaltet Jod ab, mit verdünntem Alkali wird Methylmercaptan entwickelt.

Resultiert mit Methyljodid (2 g auf 1 g Base) aus 2-Methylmercapto-6-chlorpyrimidin.

Analog resultiert **1, 1-Methyljodid-2-äthylmercaptopyrimidin**¹⁾ $C_6H_{11}N_2SJ$. Nadeln (aus absolutem Alkohol) vom Schmelzpunkt 135° .

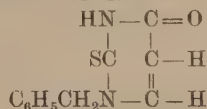
Trimethyldiamin $C_3H_{10}N_2$. Resultiert bei der Reduktion von 2-Äthylmercaptopyrimidin mit Na in Alkohol.

Das **Hydrochlorid** $C_3H_{10}N_2 \cdot 2 HCl$ gibt aus 25 proz. Alkohol schöne durchscheinende Prismen vom Schmelzpunkt $242-243^\circ$.

2-Benzylmercapto-3-benzol-6-oxypyrimidin $C_{18}H_{16}ON_2S$. Aus Alkohol flache farblose Prismen vom Schmelzpunkt $144-145^\circ$. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Unlöslich in Wasser.

Darstellung: Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf 2-Thiouracil neben 2-Benzylmercapto-6-oxypyrimidin in 5—10 proz. Ausbeute.

2-Thio-3-benzyl-6-oxypyrimidin¹⁾ $C_{11}H_{10}ON_2S$

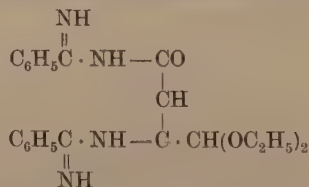


Aus heißem Alkohol Platten vom Schmelzpunkt 231° . Bildet sich durch Lösen von 2-Benzylmercapto-3-benzyl-6-oxypyrimidin in 100 cem konz. HCl und Einengen zur Trockene. Durch Entsulfurieren mit Chloressigsäure wird **2,6-Dioxy-3-benzoylpyrimidin** aus Alkohol, Schmelzpunkt $173-177^\circ$, erhalten.

2-Benzylmercapto-6-chlorpyrimidin $C_{11}H_9N_2SCl_2$. Lange Prismen vom Schmelzpunkt $48-49^\circ$. Löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Unlöslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkalien, mit konz. HCl tritt Hydrolyse zu Uracil ein. Mit Zinkstaub und Zinkamalgam konnte keine Reduktion erzielt werden. Kochp. $_{18} = 210^\circ$.

Darstellung: Durch $5\frac{1}{2}$ stündiges Erwärmen von 45 g 2-Benzylmercapto-6-oxypyrimidin mit 25 cem $POCl_3$. Mit HJ wird das **Hydrojodid** $C_{11}H_9N_2S \cdot HJ$ gebildet. Schmelzpunkt 136° . Unlöslich in Äther, CCl_4 und Benzol, wenig löslich in Aceton und sehr leicht löslich in absolutem Alkohol. Mit Wasser tritt Hydrolyse ein.

γ -Diäthoxy- β -benzamidinerotonylbenzamidin²⁾ $C_{22}H_{26}C_3H$



Darstellung: 10 g Äthyläthoxyacetoacetat³⁾ in genügend 10 proz. $NaOH$ zur Bereitung des Na-Salzes werden mit 7,15 g Benzamidinhydrochlorid in 10 proz. $NaOH$ vermischt. Nach 2 Tagen wird abgesaugt. — Aus heißem Alkohol prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 106° nach nochmaligem Festwerden. Schmelzpunkt 136° . Unlöslich in Alkalien, löslich in Säuren.

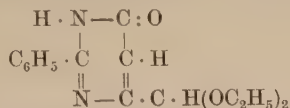
¹⁾ T. Johnson u. B. Joyce, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 1385—1392 [1917].

²⁾ T. Johnson u. L. Mitjeska, Journ. of Amer. Chem. Soc. **42**, 2349—2355 [1920].

³⁾ T. Johnson u. L. Cretcher, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 2144 [1916].

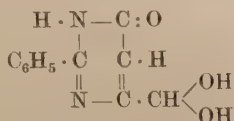
Aus dem Filtrat resultiert mit HCl

2-Phenyl-4-diäthoxymethyl-6-oxypyrimidin $C_{15}H_{18}O_3N$



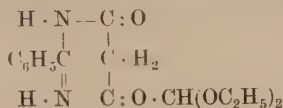
Aus heißem Alkohol schlanke Nadeln. Schmelzpunkt 175° , löslich in überschüssiger HCl. Durch Einwirken von HCl resultiert

2-Phenyl-6-oxo-4-aldehydpyrimidin $C_{11}H_{10}O_3N_2$

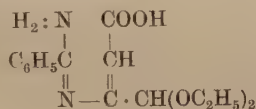


Aus Wasser oder Alkohol. Schmelzpunkt 205° .

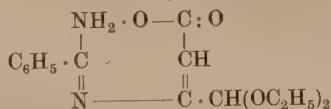
γ -Diäthoxyacetoacetylbenzamidin $C_{15}H_{20}O_4N_2$



Aus Alkohol farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 145° . Wasser bei 100° nicht abgespalten. Die Verbindung ist löslich in NaOH. Es liegt kein Pyrimidinderivat vor, sondern entweder γ -Diäthoxy- β -benzamidinacetoessigsäure



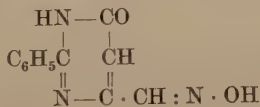
oder ein Salz



oder das Acylderivat des Benzamidins (s. o.).

Auf Grund seiner chemischen Eigenschaften und anderen Bedingungen der Bereitung ist die Bindung der letztgenannten Verbindung anzunehmen. Beim längeren Erhitzen tritt Umlagerung in das Pyrimidin ein, so wie auch beim Stehenlassen in 10% NaOH.

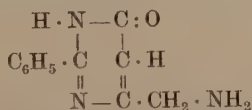
Oxim aus 2-Phenyl-6-oxo-4-aldehydpyrimidin, $C_{11}H_9O_2N_3$



Aus Alkohol Zersetzung bei 268° .

Durch Reduktion in Zinnchlorid in HCl resultiert

2-Phenyl-4-aminomethyl-6-oxypyrimidin¹⁾ $C_{11}H_{11}ON_3$



Das **Hydrochlorid** $C_{11}H_{11}ON_3 \cdot \text{HCl}$ ergibt aus Alkohol ein farbloses stabiles Salz. Zersetzung bei 263 — 265° .

1) T. Johnson u. L. Mitieska, Journ. of Amer. Chem. Soc. **42**, 2349—2355 [1920].

Sterine (Bd. III, S. 268; Bd. VIII, S. 473).

Von

O. Dalmer-Göttingen.

Cholesterin (Bd. III, S. 268; Bd. VIII, S. 473).



Vorkommen und physiologische Eigenschaften: Die Arbeiten der letzten Jahre geben kaum mehr neue Fundstellen für das Vorkommen des Cholesterins an¹⁾, dagegen haben sich recht viele Forscher bemüht, die Verteilung von Cholesterin und Cholesterinestern im tierischen und menschlichen Organismus festzustellen, sowie besonders die Abhängigkeit der Mengenverhältnisse von Erkrankungen und gewaltsamen Eingriffen.

Nach Bang²⁾ enthält Menschenblut im Durchschnitt 0,09% Cholesterin und zwischen 0,12 und 0,20% Cholesterinester. Nach Wacker und Hueck³⁾ enthalten⁴⁾:

feuchte rote Blutkörperchen 0,112% freies und 0,0043% Estercholesterin,

„ weiße „ 0,52 % „ „ 0,0013% „ „

Bestimmungen von Cholesterin und Cholesterinester in Hunde- und Ziegenblut sind angegeben in Arbeiten von Bang⁵⁾ und Luden⁶⁾. — Über den Gehalt von menschlichen und einigen tierischen Gehirnen⁷⁾ und anderen Organen⁸⁾ vgl. Originalliteratur.

Denis⁹⁾ hat seine Untersuchungen über den Cholesteringehalt des Blutes auf 254 Fälle ausgedehnt, kommt aber zu dem Schluß, daß Cholesterinbestimmungen vorläufig noch keine Bedeutung für klinische Diagnose und Prognose haben. Er fand als normale Menge pro 100 ccm Blut 167—255 mg Cholesterin. Eine Erhöhung des normalen Wertes war nur selten zu beobachten, und zwar bei Diabetes und bei gewissen Erkrankungen der Leber und der Gallenwege¹⁰⁾ ¹¹⁾ und bei Schwangerschaft¹²⁾ ¹³⁾. Niedere Cholesterinwerte waren eine nie fehlende Begleiterscheinung bei schwerem körperlichen Zusammenbruch. Ferner wurde Verminderung des Cholesteringehaltes festgestellt bei schwerer Grippe¹⁴⁾ und stets bei Anämie, auch bei experimenteller¹⁵⁾ ¹⁶⁾.

Über das Schicksal des mit der Nahrung aufgenommenen Cholesterins scheint noch keine Klarheit erzielt zu sein. Durch lipoidreiche Nahrung soll die Ausscheidung des Chole-

1) Cholesterin im Gift der chinesischen Kröte (1). S. Shimizu, Journ. of Pharm. and Exper. Therap. **8**, 347 [1916]. Ferner im Maikäfer, D. Ackermann, Zeitschr. f. Biol. **71**, 193; Chem. Centralbl. **1920**, III, 493.

2) J. Bang, Biochem. Zeitschr. **90**, 383 [1918].

3) L. Wacker u. W. Hueck, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **74**, 416 [1913].

4) Vgl. auch W. Klein u. L. Dinkin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **92**, 302 [1914].

5) J. Bang, Biochem. Zeitschr. **90**, 383 [1918].

6) G. Luden, Journ. of biol. Chemistry **27**, 273 [1916].

7) M. C. Rosenheim, Biochem. Journ. **8**, 74 u. **8**, 82 [1914].

8) Th. E. Hess Thaysen, Biochem. Zeitschr. **62**, 115 [1914]. — B. Rehwald, Biochem. Zeitschr. **99**, 253 [1920]. — A. Chauffard, G. Laroche u. A. Grigant, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 87 [1918].

9) W. Denis, Journ. of biol. Chemistry **29**, 93 [1917].

10) W. Stepp, Münch. med. Wochenschr. **65**, 781 [1918].

11) V. Kolbert u. C. Finger, Münch. med. Wochenschr. **65**, 816 [1918].

12) C. Decio, Ann. di Ostetr. **1913**, Nr. 3, 281.

13) Über Erhöhung des Cholesteringehaltes im Blut nebennierenloser Kaninchen vgl. L. Wacker, W. Hueck u. O. Kosch, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **77**, 432 [1914].

14) R. Porack, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **82**, 123 [1919].

15) H. Dubin, Journ. of biol. Chemistry **33**, 377 [1918].

16) C. Cantieri, Arch. di Farmacol. sperim. **19**, 241 [1915].

sterins vermehrt werden, jedoch nur um sehr kleine Beträge¹⁾, andererseits soll der Cholesteringehalt des Blutes durch Verfütterung von Cholesterin²⁾ ³⁾, besonders zusammen mit Fett⁴⁾, gesteigert werden können, während umgekehrt bei lipidfreier Ernährung niedrigere Werte gefunden wurden⁵⁾, was u. a. auch als Folge der Kriegsernährung in besonders auffallendem Maße festgestellt wurde⁶⁾. Jedoch wurde andererseits⁷⁾ ⁸⁾ ausdrücklich darauf hingewiesen, daß trotz wechselnder Ernährung und während des Hungerns bei Versuchstieren konstanter Cholesteringehalt in Blut und Geweben zu finden war.

Das Verhältnis von freiem Cholesterin zu Cholesterinester im Blut ist nach Bloor und Knudson⁹⁾ beim normalen Menschen konstant, und zwar sind im Blut etwa 33,5% des Cholesterins als Ester vorhanden, im Plasma etwa 58%. Eine Erniedrigung des Prozentgehaltes an gebundenem Cholesterin wurde bei Carcinom und den meisten Fällen von Nephritis gefunden, eine Erhöhung dagegen bei Schwangerschaft¹⁰⁾.

Die Frage, ob der Organismus cholesterinhaltige Nahrung braucht, und wie weit er imstande ist, bei cholesterinfreier Ernährung Cholesterin aufzubauen, ist verschieden beantwortet worden. Zwar soll nach Versuchen von Lander und Gardner¹¹⁾ und Lander¹²⁾ an Ratten und Hühnchen der Organismus nicht die Fähigkeit besitzen, Cholesterin zu bilden, vielmehr trat bei cholesterinfreier Ernährung kein Wachstum ein. Doch geht aus anderen Untersuchungen¹³⁾ ¹⁴⁾ hervor, daß nur dann keine Cholesterinbildung möglich ist, wenn außer dem Cholesterin auch die übrigen durch Alkohol und Äther extrahierten Bestandteile fehlen. Wurden diese Stoffe dem Futter wieder zugeführt, so trat bei cholesterinarmen Tieren Cholesterinvermehrung ein, also Aufbau aus fremden Bestandteilen¹⁵⁾.

Über den Einfluß von Cholesterinverfütterung auf das Wachstum vgl. Robertson¹⁶⁾.

Das Schicksal des Cholesterins im Organismus (Veresterung, Assimilation, Absorption) behandeln Arbeiten von J. H. Mueller¹⁷⁾, ferner von Hueck und Wacker¹⁸⁾ u. a.¹⁹⁾.

Der bereits lange vermutete Zusammenhang zwischen Cholesterin und Gallensäure ist von Windaus auf chemischem Wege experimentell bewiesen und aufgeklärt²⁰⁾, ebenso gelang ihm die Überführung von Cholesterin in Koprosterin²¹⁾. Das Koprosterin leitet sich nicht vom Stammkohlenwasserstoff des Cholesterins, dem Cholestan, ab, sondern von dem isomeren Pseudocholestan, und auch die Cholsäure gehört der Pseudocholestanreihe an.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Vorstellungen über die Konstitutionsformel des Cholesterins haben eine wesentliche Berichtigung erfahren durch die Feststellung, daß die Doppelbindung nicht in einem endständigen Vinylrest, sondern in einer cyclisch gebundenen CH=CH-Gruppe vorliegt²²⁾. Die Nitroderivate des Cholesterins haben noch das-

¹⁾ L. D'Amato, *Biochem. Zeitschr.* **69**, 217 [1915].

²⁾ G. Luden, *Journ. of biol. Chemistry* **27**, 273 [1916].

³⁾ L. Wacker u. W. Hueck, *Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol.* **74**, 416 [1913].

⁴⁾ J. Bang, *Biochem. Zeitschr.* **91**, 122 [1918].

⁵⁾ W. Stepp, *Zeitschr. f. Biol.* **69**, 514 [1919].

⁶⁾ F. Rosenthal, *Deutsche med. Wochenschr.* **45**, 571 [1919]. — F. Rosenthal u. Patrzak, *Berl. klin. Wochenschr.* **56**, 793 [1919].

⁷⁾ J. A. Gardner u. P. E. Landner, *Biochemical Journ.* **7**, 576 [1913].

⁸⁾ E. F. Terroine, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **159**, 105 [1914].

⁹⁾ W. R. Bloor u. A. Knudson, *Journ. of biol. Chemistry* **29**, 7 [1917].

¹⁰⁾ Vgl. auch W. Klein u. L. Dinkin, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **92**, 302 [1914].

¹¹⁾ J. A. Gardner u. P. E. Lander, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. B* **87**, 229 [1914].

¹²⁾ P. E. Lander, *Biochemical Journ.* **9**, 78 [1915].

¹³⁾ S. Dezani, *Arch. di Farmacol. sperim.* **17**, 4 [1914].

¹⁴⁾ S. Dezani u. F. Catorretti, *Arch. di Farmacol. sperim.* **19**, 1 [1914].

¹⁵⁾ Vgl. auch Gamble u. Blackfau, *Journ. of biolog. Chemistry* **42**, 401—409; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 724.

¹⁶⁾ T. B. Robertson, *Journ. of biol. Chemistry* **25**, 635 [1916]. — T. B. Robertson u. L. A. Ray, *Journ. of biol. Chemistry* **37**, 393, 427, 443 [1919].

¹⁷⁾ J. H. Mueller, *Journ. of biol. Chemistry* **21**, 23 [1915]; **22**, 1 [1915]; **25**, 561 [1916]; **27**, 463 [1916].

¹⁸⁾ W. Hueck u. L. Wacker, *Biochem. Zeitschr.* **100**, 84 [1920].

¹⁹⁾ H. J. Corper, *Journ. of experim. Med.* **21**, 179 [1915]. — G. Basten, *Virchows Archiv* **220**, 176 [1915]. — K. Duwey, *Arch. of Int. Med.* **XVII**, 757 [1916].

²⁰⁾ A. Windaus u. K. Neukirchen, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **52**, 1915 [1919].

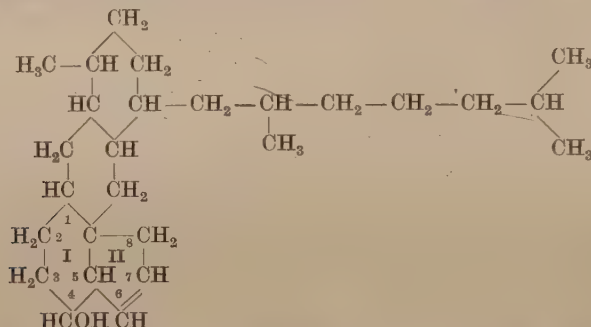
²¹⁾ A. Windaus, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **49**, 1724 [1916].

²²⁾ A. Windaus, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **50**, 133 [1917].

selbe Kohlenstoffskelett wie das Cholesterin¹⁾, es sind also die beiden in ihnen nachgewiesenen Ringsysteme bereits in der Muttersubstanz enthalten. Die Formel aller bisher als Dehydroderivate bezeichneten Cholesterinabkömmlinge muß daher um 2 Wasserstoffatome vermehrt werden und die Benennung durch Fortlassen des Präfixes „Dehydro-“ berichtigt werden. Es ist also z. B. statt „ β -Chlordehydrocholestanon $C_{27}H_{43}OCl$ “ zu setzen „ β -Chlorcholestanon $C_{27}H_{45}OCl$ “.

Die beiden Ringsysteme des Cholesterins, in dem die Hydroxylgruppe bzw. die Doppelbindung liegen, sind durch glatt verlaufende Reaktionen mit großer Wahrscheinlichkeit als Kombination eines Sechsrings mit einem Fünfring gekennzeichnet²⁾.

Eine Konstitutionsformel, die mit den bisherigen experimentellen Ergebnissen in Einklang steht, aber noch in Einzelheiten hypothetisch ist, hat Windaus³⁾ aufgestellt:



Bezüglich der Bezifferung der Kohlenstoffatome in den Ringen I und II und der sich daraus ergebenden Nomenklatur vgl. Windaus⁴⁾.

Eine Farbenreaktion auf Cholesterin mit technischem Dimethylsulfat gibt Rosenheim⁵⁾ an. Cholesterin gibt mit diesem Reagens allmählich, besonders beim Erwärmen, eine leuchtend-himbeerrote Färbung, Oxcholesterin gibt sofort Purpurfärbung, durch Zusatz von Eisenchlorid wird die Lösung bei Cholesterin purpurn, bei Oxcholesterin smaragdgrün. Als Lösungsmittel kann neben Chloroform auch Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol oder Xylol dienen.

Bestimmung: Die Bestimmungsmethoden von Cholesterin und Phytosterin haben sehr vielseitige und eingehende Bearbeitung gefunden. Der Nachweis von Phytosterin neben Cholesterin in Fetten ist durch die Windaussche Digitoninmethode erheblich erleichtert und in dieser Richtung von verschiedenen Verfassern systematisch untersucht und verbessert worden⁶⁾. Eine kritische Besprechung der vorgeschlagenen Methoden findet sich u. a. bei Marcusson⁷⁾.

Eine genaue Untersuchung über die Brauchbarkeit der Digitoninabscheidung des Cholesterins in quantitativer Hinsicht hat Thaysen⁸⁾ angestellt.

Methoden zur Bestimmung des Cholesterins im Blut — zum größten Teil unter Heranziehung colorimetrischer Verfahren — sind angegeben von Bang⁹⁾ u. a.¹⁰⁾.

¹⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 134 [1917].

²⁾ A. Windaus u. O. Dalmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 2254 [1919].

³⁾ Nachrichten d. K. Gesellschaft d. Wissensch. zu Göttingen, mathem.-physik. Klasse 1919.

⁴⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 488 [1920].

⁵⁾ M. Chr. Rosenheim, Biochemical Journ. **10**, 176 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1192.

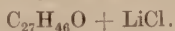
⁶⁾ M. Klostermann, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **26**, 433 [1913]. — M. Fritzsche, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **26**, 644 [1913]; **29**, 150 [1915]. — M. Klostermann u. H. Opitz, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **27**, 713 [1914]. — A. Olig, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **28**, 129 [1914]. — B. Kühn u. J. Wewerinke, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **28**, 369 [1914]. — B. Kühn, F. Beugen u. J. Wewerinke, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **29**, 321 [1915]. — H. Wagner, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **30**, 265 [1915]. — O. Pfeffer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **31**, 38 [1916]. — J. Prescher, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **33**, 77 u. **33**, 481 [1917].

⁷⁾ J. Marcusson, Die Sterine und ihre Bedeutung. Chem.-Ztg. **41**, 577 [1917].

⁸⁾ Th. E. H. Thaysen, Biochem. Zeitschr. **62**, 89 [1914].

⁹⁾ J. Bang, Biochem. Zeitschr. **91**, 235 [1918].

¹⁰⁾ P. G. Weston, Journ. of biol. Chemistry **28**, 383 [1917]. — W. R. Bloor u. A. Knudson, Journ. of biol. Chemistry **27**, 107 [1916]. — L. Grimbirt u. L. Laudat, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **9**, 97 [1914]. — W. R. Loo, Journ. of biol. Chemistry **24**, 227 [1916]. — J. H. Mueller, Journ. of biol. Chemistry **25**, 549 [1916]. — A. Bernhard, Journ. of biol. Chemistry **35**, 15 [1918]. — V. C. Myers u. E. L. Wardell, Journ. of biol. Chemistry **36**, 147 [1918].

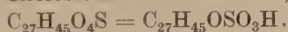
Additionsverbindungen des Cholesterins (Bd. III, S. 273; Bd. VIII, S. 479):**Doppelverbindung aus Cholesterin und Lithiumchlorid.¹⁾**

Bildung: Beim Versetzen einer Lithiumchloridlösung in Pyridin mit einer Lösung von Cholesterin in Pyridin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Verbindung, die auf ein Mol Cholesterin ein Mol Lithiumchlorid enthält, krystallisiert in nadelförmigen Prismen vom Schmelzpunkt 140° (unscharf). Durch Kochen mit Wasser wird sie zersetzt. Da Cholesterin aus einer Öllösung durch Lithiumchlorid in Pyridin quantitativ abgeschieden wird, kann man diese Reaktion bei Bestimmungen von Cholesterin verwenden.

Ester des Cholesterins (Bd. III, S. 276; Bd. VIII, S. 480):

Über Darstellung und Untersuchung von Cholesterinestern bezüglich ihrer Eigenschaften als anisotrope Flüssigkeiten vgl. die Arbeiten von Gaubert²⁾, Lehmann³⁾, Born⁴⁾ und Grandjean⁵⁾.

Cholesterinschwefelsäure.⁶⁾

Bildung: Aus Cholesterin und Chlorsulfonsäure in Gegenwart von Pyridin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Kaliumsalz krystallisiert aus 80% Alkohol in feinen Nadeln, die bei 235° unter Aufschäumen schmelzen. Es ist schwer löslich in heißem Wasser. — Das Natriumsalz ist leichter löslich. Es bildet seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 163–164° (Zersetzung). $(\alpha)_D^{25} = -3,0^\circ$ (0,1100 g in 30 cem 80 proz. Alkohol).

Das Ammoniumsalz bildet nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 185°.

Monobromcholesterylbenzoat.⁷⁾

Bildung: Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Cholesterylbenzoat mit Brom in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Verbindung bildet sechseitige Prismen vom Schmelzpunkt 140–142° und ist in Aceton schwerer löslich als das entsprechende Dibromid.

Dibromcholesterylbenzoat.⁷⁾

Bildung: Neben Monobromcholesterylbenzoat aus Cholesterylbenzoat und Brom in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Dibromcholesterylbenzoat krystallisiert aus Aceton in sechseitigen Tafeln vom Schmelzpunkt 168–169°. Mit Zinkstaub und Eisessig kann man das Dibromid zum Ausgangsmaterial reduzieren.

Cholesteryl-m-nitrobenzoat.⁷⁾

Bildung: Durch Erhitzen von Cholesterin mit m-Nitrobenzoylchlorid auf 165°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Verbindung bildet aus Alkohol-Benzol Krystalle vom Schmelzpunkt 137° (klar erst bei 160°). In kaltem Alkohol ist sie fast unlöslich, in Benzol und Chloroform löst sie sich leicht. Mit Brom gibt sie Monobromcholesteryl-m-nitrobenzoat $C_{34}H_{49}O_4NBr$, Blättchen aus Essigester vom Schmelzpunkt 148°.

¹⁾ L. Zwikker, Pharmazeutisch Weekblad **54**, 101 [1917].

²⁾ P. Gaubert, Bull. de la Soc. française de Minér. **40**, 5 [1917]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **157**, 1446 [1913]; **162**, 764 [1916]; **163**, 392 [1916]; **164**, 405 [1917]; **167**, 1073 [1918].

³⁾ O. Lehmann, Annalen d. Physik **52**, 736 [1917]; **58**, 631 [1919]; **61**, 501 [1920].

⁴⁾ M. Born, Annalen d. Physik **53**, 177 [1918]. — M. Born u. F. Stumpf, Sitzungsber. d. K. Pr. Akad. d. Wissenschaften Berlin 1916, S. 1043.

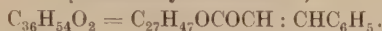
⁵⁾ F. Grandjean, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **164**, 636 [1917]; **166**, 165 [1918].

⁶⁾ J. A. Mandel u. C. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **71**, 186 [1915].

⁷⁾ C. Dorée u. L. Orange, Journ. of the Chem. Soc. London **109**, 46 [1916].

zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 155° klar wird. Es ist leicht löslich in kaltem Äthylalkohol und sehr wenig löslich in Methylalkohol. $[\alpha]_D^{23} = +23,3^\circ$ (Chloroform).

β -Cholestylinamat.¹⁾



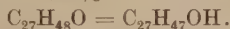
Bildung: Beim Erhitzen von β -Cholestanol mit Zimtsäurechlorid auf 160°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol und Äther krystallisiert das Cinnamat in Tafeln, die häufig quadratisch sind. Es hat zwei Schmelzpunkte und zwar bei 160—161° und bei 192°.

ε -Cholestanol.²⁾

Mol.-Gewicht: 388,37.

Zusammensetzung: 83,45% C, 12,45% H.



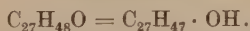
Bildung: Beim Kochen von β -Cholestanol mit einer Lösung von Natriumamat in Amylalkohol. Bei der Reduktion des Cholesterins mit Nickel und Wasserstoff bei 200° neben β - und δ -Cholestanol³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in spießförmigen Gebilden vom Schmelzpunkt 181—182°. Sie ist in den üblichen Lösungsmitteln schwerer löslich als β -Cholestanol, besonders schwer in Methylalkohol. $[\alpha]_D^{150} = +33,95^\circ$.

Das ε -Cholestanol läßt sich durch Erhitzen seiner Natriumverbindung in einem geeigneten Lösungsmittel in das β -Cholestanol zurückverwandeln (Gleichgewicht!)³⁾. Beide Alkohole unterscheiden sich nur durch die sterische Lage der Hydroxylgruppe, denn sie liefern bei der Oxydation mit Chromsäure das gleiche Keton $C_{27}H_{46}O$ vom Schmelzpunkt 128—129° (β -Cholestanon, Bd. III, S. 280).

β -Cholestanol gibt mit Digitonin eine krystallisierte Additionsverbindung, während ε -Cholestanol nicht imstande ist, sich mit Digitonin zu vereinigen⁴⁾. Hierauf beruht die verschiedene Wirksamkeit des β - und ε -Cholestanols in bezug auf die Aufhebung des hämolytischen Vermögens des Digitonins⁵⁾.

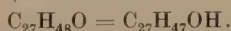
δ -Cholestanol.



δ -Cholestanol entsteht bei der Reduktion von Cholesterin mit Nickel und Wasserstoff bei 200° neben β - und ε -Cholestanol⁶⁾. Es ist identisch mit Pseudokoprosterin (Bd. III, S. 298).

Beim Kochen von Koprosterin mit Natrium und Xylol bildet sich ein Gleichgewicht zwischen Koprosterin und Pseudokoprosterin, wodurch eine wechselseitige Umwandlung der beiden Stereoisomeren ermöglicht ist.

Koprosterin⁷⁾ (Bd. III, S. 297; Bd. VII, S. 489).



Koprosterin kann aus δ -Cholestanol durch Kochen seiner Natriumverbindung in Xylol erhalten werden, so daß die Überführung von Cholesterin in Koprosterin ermöglicht ist. Koprosterin und Pseudokoprosterin unterscheiden sich genau wie β -Cholestanol und ε -Cholestanol nur durch die sterische Lage der Hydroxylgruppe und wiederum ist nur die eine der beiden Verbindungen (Koprosterin) zur Bildung einer Digitoninverbindung befähigt. Die Isomerie zwischen Koprosterin und Pseudokoprosterin einerseits und β - und ε -Cholestanol

¹⁾ A. Windaus u. Cl. Uibrig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2386 [1914].

²⁾ A. Windaus u. Cl. Uibrig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2387 [1914].

³⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 1728 [1916].

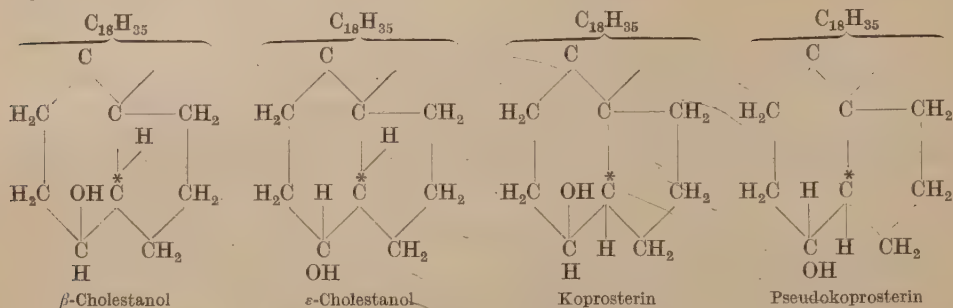
⁴⁾ A. Windaus u. Cl. Uibrig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2385 [1914]; **49**, 1725, 1730 [1916].

⁵⁾ A. Windaus, Nachrichten d. K. Gesellschaft d. Wissenschaften Göttingen 1916.

⁶⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 1728 [1916].

⁷⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 1733 [1916].

andererseits ist bedingt durch die verschiedene Anordnung eines Wasserstoffatoms an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom:



Doppelverbindungen der Cholestanole:

Doppelverbindung aus β -Cholestanol und Pseudokoprosterin.¹⁾

Bildung: Beim Zusammengießen der heißen gesättigten Petrolätherlösungen gleicher Mengen der Komponenten und bei der Reduktion des Cholesterins mit Nickel und Wasserstoff bei 200°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Verbindung schmilzt bei 152°, also höher als β -Cholestanol und Pseudokoprosterin, aus denen sie im Verhältnis von 1 Mol. auf 1 Mol. gebildet wird. Sie bildet lange Krystallnadeln, die im Gegensatz zum β -Cholestanol stets krystallwasserfrei erhalten wurden. Durch Digitonin wird die Hälfte der Verbindung, nämlich das β -Cholestanol, als unlösliches Digitonid gefällt, während sich aus der Lösung das Pseudokoprosterin gewinnen läßt.

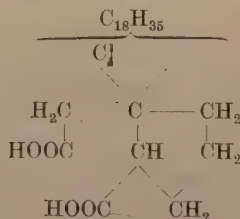
γ -Cholestanol = Halbracemat von Alkoholen $C_{27}H_{46}O$, enthält β -, δ - und ϵ -Cholestanol.

Bildung: Bei der Reduktion von Cholesterin mit Wasserstoff und Nickelkatalysator bei 200°²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: γ -Cholestanol ist leicht löslich in Chloroform und Äther, etwas schwerer löslich in Benzol, Eisessig und Äthylalkohol, schwer löslich in kaltem Methylalkohol und Petroläther. Es krystallisiert aus Alkohol in großen tafelförmigen Gebilden, die bei etwa 146° schmelzen. Im Gegensatz zum β -Cholestanol ist es stets krystallwasserfrei erhalten worden. $[\alpha]_D^{25} = +29,90^\circ$ (Äther).

Oxydationsprodukte der Cholestanole:

Säure $C_{27}H_{46}O_4$ aus β -Cholestanol.³⁾



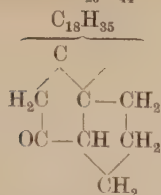
Bildung: Aus β -Cholestanol und Chromsäure in essigsaurer Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Dicarbonsäure krystallisiert aus heißer Essigsäure in schmalen Tafeln vom Schmelzpunkt 196°. Sie ist leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Methylalkohol und Äthylalkohol, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Der mit Diazomethan bereitete Dimethylester krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in rechteckigen Blättchen vom Schmelzpunkt 66—67°.

¹⁾ A. Windaus u. Cl. Uibrig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 862 [1915].

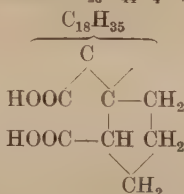
²⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 1729 [1916].

³⁾ A. Windaus u. Cl. Uibrig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2387 [1914].

Keton $C_{26}H_{44}O$.¹⁾

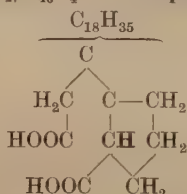
Bildung: Bei der Vakuumdestillation der Säure $C_{27}H_{46}O_4$ aus β -Cholestanol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Keton ist leicht löslich in Äther, in absolutem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Es bildet glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt $100-100,5^\circ$. Das Oxim krystallisiert aus Alkohol in schönen langen Nadeln und schmilzt bei 203° . Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure in Eisessiglösung wird das Keton aufgespalten zu einer

Säure $C_{26}H_{44}O_4$.¹⁾

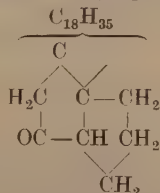
Bildung: s. o.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Verbindung wird beim Umkrystallisieren aus Benzol-Äther in Rosetten feiner Nadeln erhalten, die bei $234-235^\circ$ schmelzen. Bei der Vakuumdestillation liefert die Säure ihr Anhydrid $C_{26}H_{42}O_3$, das nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther lange derbe Spieße vom Schmelzpunkt 153° bildet.

Säure $C_{27}H_{46}O_4$ aus Koprosterin.²⁾

Bildung: Aus Koprosterin oder δ -Cholestanol (Pseudokoprosterin)³⁾ mit Chromsäure in Eisessig neben Koprostanon.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Dicarbonsäure krystallisiert in viereckigen Blättchen vom Schmelzpunkt 247° . Sie ist leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol und Essigester, schwer löslich in Benzol und Chloroform. — Der mit Diazomethan bereitete Methylester krystallisiert aus Methylalkohol in langen dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt 61° .

Keton $C_{26}H_{44}O$.⁴⁾

¹⁾ A. Windaus u. O. Dalmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 166 [1919].

²⁾ Gardner u. Godden, Biochemical Journ. **7**, 590 [1913].

³⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 1732 [1916].

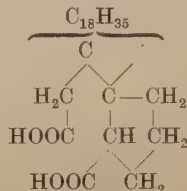
⁴⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 175 [1919].

Bildung: Durch Destillation der Säure $C_{27}H_{46}O_4$ aus Koprosterin im Vakuum. Ferner durch katalytische Hydrierung des Ketons $C_{26}H_{42}O$ (Bd. VIII, S. 486) und durch Vakuumdestillation der Säure $C_{27}H_{46}O_4$ (entstanden durch katalytische Hydrierung der Säure $C_{27}H_{44}O_4$ von Diels und Abderhalden, Bd. III, S. 294).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Keton krystallisiert aus Methylalkohol in ährenförmigen Nadelbüscheln vom Schmelzpunkt $73-74^\circ$. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Methylalkohol, leicht löslich in Äther.

Bei der **Oxydation des Koprostanons** mit Ammonpersulfat erhielten Gardner und Godden drei verschiedene krystallisierte Substanzen²⁾.

trans-Säure $C_{27}H_{46}O_4$.¹⁾



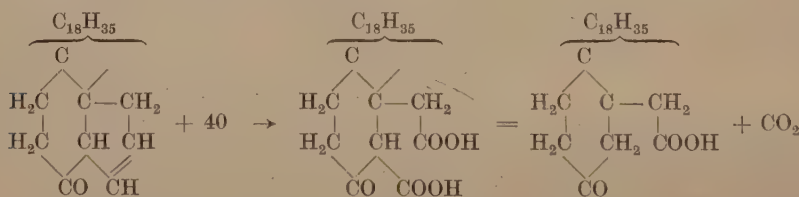
Bildung: Bei der Behandlung der Säure $C_{27}H_{44}O_4$ (Bd. III, S. 294; Bd. VIII, S. 485) mit Palladium und Wasserstoff in Eisessiglösung bei 100° . — Bei der Reduktion der Ketsäure $C_{27}H_{42}O_5$ (Bd. III, S. 295) mit amalgamiertem Zink und Salzsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Dicarbonsäure krystallisiert aus Eisessig in glänzenden, vierseitigen Blättchen vom Schmelzpunkt 252° , die in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind. Der mittels Diazomethan bereitete Dimethylester der Säure krystallisiert aus Methylalkohol in langen dünnen Prismen und schmilzt bei $123-124^\circ$.

Die Säure gibt bei der Destillation im Vakuum dasselbe Keton, das auch bei der Vakuumdestillation der Säure $C_{27}H_{46}O_4$ aus Koprosterin erhalten wird. Sie unterscheidet sich von der letzteren wahrscheinlich dadurch, daß sie die Carboxylgruppen in trans-Stellung enthält, während sie in dieser in cis-Stellung angeordnet sind.

Oxydativer Abbau des Cholestenons (Bd. III, S. 285):

Die bei der Oxydation von Cholestenon mit Kaliumpermanganat entstehende Säure hat nicht die Formel $C_{26}H_{42}O_3$, sondern $C_{26}H_{44}O_3$. Ihre Entstehung aus dem Cholestenon wird durch folgendes Schema veranschaulicht:



Durch die Klarstellung dieses Reaktionsverlaufes wurde die Annahme einer Vinylgruppe im Cholesterin hinfällig. Somit mußte auch die Hypothese der Bildung von Dehydroverbindungen bei den verschiedensten oxydativen Prozessen aufgegeben werden³⁾.

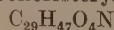
Säure $C_{26}H_{42}O_6$ ⁴⁾ (Bd. III, S. 285) ist zu ändern in: Säure $C_{26}H_{44}O_6$.

Nitroderivate des Cholesterins (Bd. III, S. 282):

Nitrodehydrocholesterylacetat⁵⁾ (Bd. III, S. 282) ist zu ändern in:



Nitrocholesterylacetat (Acetat des 7-Nitrocholesten-6-ol-4).



¹⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 173 [1919].

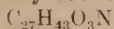
²⁾ J. A. Gardner u. W. Godden, Biochemical Journ. **7**, 588 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1248.

³⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 134 [1917].

⁴⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2013 [1906].

⁵⁾ A. Windaus, Über Cholesterin. Habilitationsschrift, Freiburg i. B. 1903, S. 20.

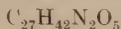
Nitrodehydrocholesterin¹⁾ (Bd. III, S. 283) ist zu ändern in:



Nitrocholesterin (7-Nitrocholesten-6-ol-4).



Nitrodehydrocholesterylinitrat²⁾ (Bd. III, S. 283) ist zu ändern in:



Nitrocholesterylinitrat (Nitrat des 7-Nitrocholesten-6-ol-4).



Nitrodehydrocholesterylechlorid³⁾ (Bd. III, S. 283) ist zu ändern in:

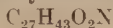


Nitrocholesterylechlorid (7-Nitro-4-chlorcholesten-6).

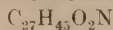


Bezüglich Darstellung vgl. Fußnote ⁴⁾.

Nitrodehydrocholesten⁵⁾ (Bd. III, S. 284) ist zu ändern in:



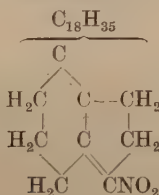
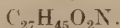
Nitrocholesten (7-Nitrocholesten-6).



Bildung: Aus Cholesten mit Eisessig und rauchender Salpetersäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nitrocholesten krystallisiert in schönen Blättchen vom Schmelzpunkt 117—118°. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und alkoholischer Kalilauge, leicht löslich in Chloroform. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig gibt es Cholestanon-7. — Beim Kochen des Nitrocholestens mit Kaliumcyanid in methylalkoholischer Lösung bildet sich ein Blausäureanlagerungsprodukt $C_{28}H_{46}O_2N_2$, das aus Alkohol in schönen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 162° erhalten wird. Es ist sehr schwer löslich in Alkohol, löst sich dagegen leicht in alkoholischer Kalilauge und fällt aus dieser Lösung erst auf Zusatz von Salzsäure wieder aus⁶⁾.

Nitropseudocholesten (6-Nitrocholesten-5).⁷⁾



Bildung: Aus Pseudocholesten mit Eisessig und rauchender Salpetersäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Verbindung krystallisiert aus Eisessig in schönen, büschelförmig angeordneten Krystallen, die bei 70° schmelzen. Durch Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung erhält man aus dem Nitropseudocholesten Cholestanon-6.

Umwandlungsprodukte der Nitroderivate des Cholesterins (Bd. III, S. 285):

Dehydrocholestanonol⁸⁾ (Bd. III, S. 285) ist zu ändern in:



Cholestanonol (Cholestanon-7-ol-4).



¹⁾ A. Windaus, Über Cholesterin. Habilitationsschrift, Freiburg i. B. 1903, S. 21.

²⁾ A. Windaus, Über Cholesterin. Habilitationsschrift, Freiburg i. B., 1903, S. 10.

³⁾ Mauthner u. Suida, Monatshefte f. Chemie **15**, 104 [1894].

⁴⁾ A. Windaus u. O. Dalmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 168 [1919].

⁵⁾ Mauthner u. Suida, Monatshefte f. Chemie **15**, 109 [1894].

⁶⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 491 [1920].

⁷⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 494 [1920].

⁸⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3754 [1903].

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol geht Cholestanon-7-ol-4 über in:

Cholestandiol-4, 7.¹⁾



Bildung: s. o.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Verbindung krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Blättchen und Prismen, die bei 216° schmelzen. Sie ist ziemlich leicht in heißem Alkohol und Aceton, nur wenig in Äther löslich. — Beim Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure bildet das Cholestandiol ein Diformiat $C_{29}H_{48}O_4$: schöne lange Nadeln vom Schmelzpunkt 150°.

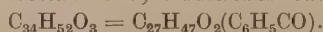
Cholestandiol-4, 7-diacetat.



Bildung: Beim Kochen von Cholestandiol-4, 7 mit Essigsäureanhydrid²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Cholestandiol-diacetat krystallisiert aus Alkohol in prachtvollen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 107°.

Cholestandiol-4, 7-monobenzoat-7.



Bildung: Beim Kochen von Cholesterin mit Benzoylperoxyd in alkoholischer Lösung³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Verbindung krystallisiert aus heißem Methyl- oder Äthylalkohol in schönen langen Nadeln, die scharf bei 186° schmelzen. Sie sind schwer löslich in kaltem Petroläther, mäßig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther, Essigäther und Aceton. Beim Umkrystallisieren mit 2 Teilen Cholesterin gibt das Monobenzoat des Cholestandiols eine einheitlich erscheinende lockere Verbindung (Nadeln vom Schmelzpunkt 106—110°).

Cholestandiol-4, 7-acetat-4-benzoat-7.



Bildung: Beim Kochen des Monobenzoats des Cholestandiols-4, 7 mit Essigsäureanhydrid²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Ester krystallisiert in langen Nadeln, die bei 154° schmelzen. Er ist leicht löslich in Aceton, Äther und Essigäther, schwerer in Alkohol.

Cholestandiol-4, 7-dibenzoat.³⁾



Bildung: Aus dem Monobenzoat mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Dibenzoat bildet spießförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 211—212°, die in Alkohol und Äther sehr schwer löslich sind.

Cholestanon-4-ol-7-benzoat.³⁾



Bildung: Aus Cholestandiol-monobenzoat und Chromsäureanhydrid in Eisessig.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Keton bildet aus heißem Alkohol kleine Krystalle vom Schmelzpunkt 187°. Durch weitergehende Oxydation entsteht neben dem Keton eine Dicarbonsäure vom Schmelzpunkt 270°.

4, 7-Dichlorcholestan.¹⁾



Bildung: Aus Cholestandiol-4, 7 mit Phosphorpentachlorid.

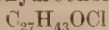
Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Dichlorid bildet beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol sechseckige Blättchen, die bei 128° schmelzen und leicht löslich in Äther, schwer löslich in Methylalkohol sind.

¹⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 136 [1917].

²⁾ A. Windaus u. H. Lüders, Zeitschr. f. physiol. Chemie **115**, 269 [1921].

³⁾ A. Windaus u. H. Lüders, Zeitschr. f. physiol. Chemie **115**, 265 [1921].

α -Chlordehydrocholestanon¹⁾ (Bd. III, S. 286) ist zu ändern in:

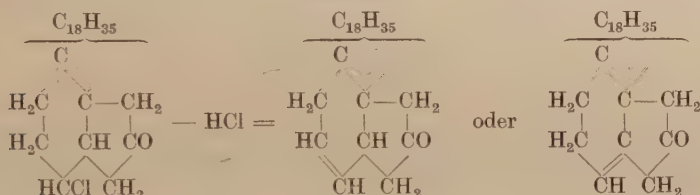


α -Chlorecholestanon (α -4-Chlorecholestanon-7).



Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge spaltet α -Chlorecholestanon leicht Chlorwasserstoff ab und geht über in:

Heterocholestenon.²⁾



Bildung: s. o.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Verbindung krystallisiert aus Methylalkohol in feinen Nadeln, die sich zu Kugeln und Rosetten zusammenlagern. Sie schmilzt bei 96°. Durch katalytische Hydrierung entsteht aus dem Heterocholestenon Cholestanon-7 (s. u.).

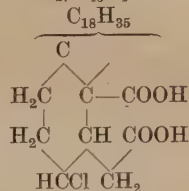
β -Chlordehydrocholestanon³⁾ (Bd. III, S. 286) ist zu ändern in:



β -Chlorecholestanon (β -4-Chlorecholestanon-7).



Säure $(C_{27}H_{43}O_4Cl)^4)$ (Bd. III, S. 286) ist zu ändern in: Säure $C_{27}H_{43}O_4Cl$.



Säure $C_{27}H_{48}O_3$.⁵⁾



Bildung: Bei der Reduktion der Chlordicarbonsäure⁴⁾ von Windaus und Stein mit Zink und Salzsäure in Eisessig.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Oxysäure bildet weiße Krystallnadeln, die leicht löslich in Äther, schwerer in Aceton, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Petroläther sind und bei 212° schmelzen. Durch Erhitzen mit sehr wenig Essigsäureanhydrid geht die Oxymonocarbonsäure in das zugehörige Lacton $C_{27}H_{46}O_2$ über, das in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 118° krystallisiert.

¹⁾ Mauthner u. Suida, Monatshefte f. Chemie **24**, 656 [1903].

²⁾ A. Windaus u. O. Dalmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 168 [1919].

³⁾ Windaus u. Stein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3702 [1904].

⁴⁾ A. Windaus u. Stein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3704 [1904].

⁵⁾ A. Windaus u. H. A. v. Staden, Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft **54**, 1066 [1921].

α -Chlordicarbonsäure.¹⁾

Bildung: Aus α -Chlorcholestanon und rauchender Salpetersäure in Eisessig.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Säure bildet lange Nadeln vom Schmelzpunkt 263—264°. Sie ist leicht löslich in heißem Eisessig und Alkohol, schwer löslich in kaltem Aceton. Das Anhydrid der Säure entsteht durch die zur Lösung ausreichende Menge Essigsäureanhydrid, es bildet langgestreckte Tafeln, die bei 124° schmelzen. In Benzol, Äther, Petroläther ist es leicht, in kaltem Essigsäureanhydrid schwer löslich.

Durch 8stündiges Erhitzen der α -Chlordicarbonsäure in 25% Kalilauge wird sie übergeführt in die

 α -Oxydicarbonsäure.¹⁾

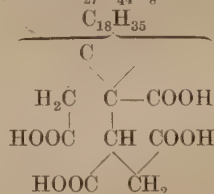
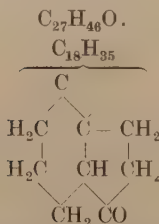
Bildung: s. o.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Verbindung ist leicht löslich in Äther und Aceton und schmilzt bei 218°. Sie ist stereoisomer mit der Oxydicarbonsäure aus β -Chlorcholestanon und gibt bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid dieselbe Ketodicarbonsäure wie diese.

Säure $C_{27}H_{44}O_5$ ²⁾ (Bd. III, S. 287) ist zu ändern in: Säure $C_{27}H_{46}O_5$.

Säure $C_{27}H_{42}O_5$ ²⁾ (Bd. III, S. 287) ist zu ändern in: Säure $C_{27}H_{44}O_5$.

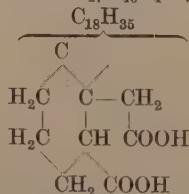
Säure $C_{27}H_{42}O_8$ ²⁾ (Bd. III, S. 287) ist zu ändern in: Säure $C_{27}H_{44}O_8$.

**Cholestanon-6.³⁾**

Bildung: Bei der Reduktion des Nitro-pseudocholestens mit Zinkstaub und Essigsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Keton wird aus Eisessig in Krystallen vom Schmelzpunkt 98—99° erhalten. Das Oxim bildet feine Nadeln, die bei 206° schmelzen. Es ist schwer löslich in Alkohol. Durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure liefert Cholestanon-6 Cholestan.

Bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure in Eisessiglösung entsteht aus dem Cholestanon-6 eine

Säure $C_{27}H_{46}O_4$.⁴⁾

¹⁾ A. Windaus u. H. A. v. Staden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft, **54**, 1066 [1921].

²⁾ Windaus u. Stein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3704 [1904].

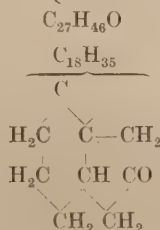
³⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 494 [1920].

⁴⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 495 [1920].

Bildung: Aus Cholestanon-6 s. o.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Säure bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, kleine derbe Drusen vom Schmelzpunkt 240° , die in Eisessig leichter löslich sind, als die isomere Säure aus Cholestanon-7.

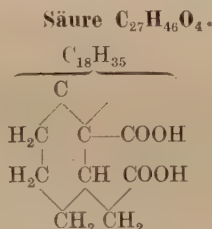
Cholestanon-7 (Heterocholestanon).



Bildung: Bei der Reduktion von Nitrocholesten mit Zinkstaub und Essigsäure¹⁾. Bei der katalytischen Hydrierung des Heterocholestenons²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Cholestanon-7 krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei $98-99^{\circ}$ schmelzen. Das Oxim bildet große, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 195° .

Bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure wird das Keton zu einer Dicarbonsäure $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_4$ aufgespalten.

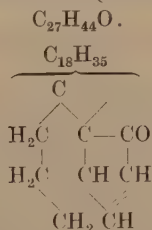


Bildung: Aus Cholestanon-7 und Cholestanon-8 mit rauchender Salpetersäure. Aus der Ketodicarbonsäure $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_4$ ³⁾ bei der Reduktion nach Clemmensen⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Dicarbonsäure bildet nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 273° (Zersetzung). Bei der Vakuumdestillation mit Essigsäureanhydrid geht die Säure in ihr Anhydrid ($\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_3$) über. (Beweis für die Fünfgliedrigkeit des Ringes II im Cholesterin.) Das Anhydrid bildet lange Nadeln, die scharf bei 118° schmelzen und in Äther, Benzol, Petroläther leicht, in Alkohol, Aceton und Essigsäureanhydrid etwas schwerer löslich sind^{5) 6)}.

Oxydationsprodukte aus Cholesten und Chromsäureanhydrid:

Cholesten-6-on-8 (Oxocholesten).



¹⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 492 [1920].

²⁾ A. Windaus u. O. Dalmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 168 [1919].

³⁾ Windaus u. Stein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3704 [1904].

⁴⁾ A. Windaus u. H. A. v. Staden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1064 [1921].

⁵⁾ A. Windaus u. O. Dalmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 169 [1919].

⁶⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 496 [1920].

Bildung: Beim Erhitzen von Cholesten mit Eisessig und Chromsäure¹⁾ und bei der partiellen Hydrierung von Oxycholesterylen mit Wasserstoff und Palladium²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Oxocholesten wird aus Alkohol in gut ausgebildeten tafelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 145° erhalten. Das Semicarbazon krystallisiert aus Methylalkohol in schönen kleinen Nadelchen, die unter Zersetzung bei 225° schmelzen.

Cholestanon-8 (Oxocholestan).

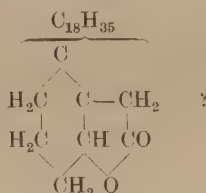


Bildung: Beim Behandeln von Oxocholesten mit Palladiumschwarz und Wasserstoff³⁾. Bei der katalytischen Hydrierung von Oxycholesterylen⁴⁾ und Pseudocholestenon⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Schmelzpunkt des Ketons liegt bei 108—109°. Durch rauchende Salpetersäure wird es zu einer Dicarbonsäure $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_4$ (s. o.) aufgespalten, die identisch ist mit der Säure aus Cholestanon-7.

Oxydation von Cholesten mit Kaliumpermanganat:

Lakton $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_2$.⁵⁾



Bildung: Beim Schütteln von Cholesten in Benzollösung mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Lakton ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther und Aceton, schwerer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, wenig löslich in kaltem Petroläther. Aus verdünntem Alkohol bildet es derbe Krystallaggregate, die bei 135° schmelzen.

Kohlenwasserstoff $\text{C}_{25}\text{H}_{42}$ oder $\text{C}_{25}\text{H}_{44}$.

Bildung: Bei der Vakuumdestillation der sauren Oxydationsprodukte aus Cholesten und Kaliumpermanganat⁵⁾ oder aus Cholestanon-7 und Chromsäureanhydrid⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 67°, die leicht löslich in Äther und Petroläther, schwer löslich in Äthylalkohol sind. Bei der Liebermann-Burchardschen Probe liefert der Stoff eine kirschrote Färbung, die langsam in blauviolett übergeht.

Durch Vakuumdestillation der nicht krystallisierten sauren Oxydationsprodukte aus Cholesterylacetat oder Chlorcholestanon und Chromsäure erhält man einen sehr ähnlichen

Kohlenwasserstoff $\text{C}_{25}\text{H}_{40}$ oder $\text{C}_{25}\text{H}_{42}$.

Bildung: s. o.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Kohlenwasserstoff bildet prächtige Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 76°. Er ist leicht löslich in Äther, Chloroform und Essigester, schwer löslich in kaltem Äthylalkohol und in Methylalkohol. Beim Behandeln mit Brom in Eisessiglösung bildet er ein Dibromid, das aus Aceton in langen dünnen Nadeln

¹⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 495 [1920].

²⁾ A. Windaus u. E. Kirchner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 619 [1920].

³⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 496 [1920].

⁴⁾ A. Windaus u. E. Kirchner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 619, 620 [1920].

⁵⁾ A. Windaus u. C. Resau, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1229 [1914].

⁶⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 492 [1920].

vom Schmelzpunkt 147° erhalten wird, die leicht in Äther, schwer in Eisessig löslich sind. Bei der katalytischen Hydrierung nimmt er 2 Mol. Wasserstoff auf¹⁾ und bildet einen gesättigten Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 45° oder dessen Stereoisomeres vom Schmelzpunkt 80°.

Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{44}$ oder $C_{25}H_{46}$.¹⁾

Bildung: Aus den Kohlenwasserstoffen $C_{25}H_{40(42)}$ und $C_{25}H_{42(44)}$ beim Behandeln mit Wasserstoff und Palladium.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der gesättigte Kohlenwasserstoff ist in zwei stereoisomeren Formen erhalten worden. Das eine der beiden Isomeren, das besonders in ätherischer Lösung entsteht²⁾, krystallisiert in langen, dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt 80°, das andere wird als einziges Reduktionsprodukt bei der Hydrierung in Eisessiglösung erhalten¹⁾. Es bildet feine glänzende Blättchen, die bei 45° schmelzen.

Einwirkungsprodukte von Chromsäure auf Cholesterin (Bd. III, S. 287):

Dehydrocholestenon-ol³⁾ (Bd. III, S. 287) ist zu ändern in:



γ -Cholestenon-ol



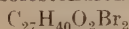
Dehydrocholestendion⁴⁾ (Bd. III, S. 288) ist zu ändern in:



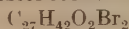
Cholestendion (Cholesten-5-dion-4,7).



Dehydrocholestendiondibromid⁵⁾ (Bd. III, S. 288) ist zu ändern in:



Cholestendiondibromid (5,6-Dibromcholestendion-4,7).



Dehydrocholestandion-ol⁶⁾ (Bd. III, S. 289) ist zu ändern in:



Cholestandion-ol (Cholestandion-4,7-ol-6).



Dehydrocholestandion⁶⁾ (Bd. III, S. 289) ist zu ändern in: Cholestandion-4,7.



Verbindung $C_{27}H_{42}N_2$ ⁷⁾ (Bd. III, S. 289) ist zu ändern in: Verbindung $C_{27}H_{44}N_2$.

Oxydationsprodukte des Cholestandion-4,7 (Bd. III, S. 290):

Säure $C_{27}H_{44}O_4$ ⁸⁾ (Bd. III, S. 290) ist zu ändern in: Säure $C_{27}H_{46}O_4$.

Säure $C_{27}H_{42}O_5$ ⁹⁾ (Bd. III, S. 290) ist zu ändern in: Säure $C_{27}H_{44}O_5$.

Monobromderivat der Säure $C_{27}H_{42}O_5$ ¹⁰⁾ (Bd. III, S. 290) ist zu ändern in:

Monobromderivat der Säure $C_{27}H_{44}O_5$.

Lactonsäure¹¹⁾ (Bd. III, S. 291) ist zu ändern in: Lactonsäure.



Oxyketodicarbonsäure¹¹⁾ (Bd. III, S. 291) ist zu ändern in: Oxyketodicarbonsäure.



Oxydationsprodukte aus Cholesterylacetat und Chromsäure (Bd. III, S. 291):

¹⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 493 [1920].

²⁾ A. Windaus u. C. Resau, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1230 [1914].

³⁾ Mauthner u. Suida, Monatshefte f. Chemie **17**, 582 [1896].

⁴⁾ Mauthner u. Suida, Monatshefte f. Chemie **17**, 584 [1896].

⁵⁾ Mauthner u. Suida, Monatshefte f. Chemie **17**, 588 [1896].

⁶⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2252 [1906].

⁷⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2258 [1906].

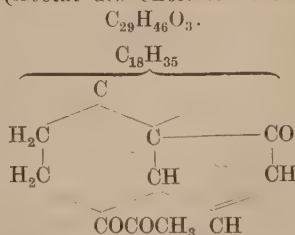
⁸⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2029 [1904].

⁹⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3756 [1903]; **37**, 2031 [1904].

¹⁰⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2032, 4753 [1904].

¹¹⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4753 [1904].

β -Oxycholestenolacetat (Acetat des Cholesten-6-on-8-ol-4) (Bd. III, S. 291).



Die Stellung der Ketogruppe im β -Oxycholestenolacetat ist aufgeklärt durch die Umwandlung dieser Verbindung in Cholestanon-8¹⁾.

β -Oxocholestanolacetat (Acetat des Cholestanon-8-ol-4).²⁾



Bildung: Bei der katalytischen Hydrierung des β -Oxycholestenolacetats.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Verbindung bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Nadeln vom Schmelzpunkt 142—143°.

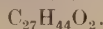
Oxocholestanol (Cholestanon-8-ol-4).²⁾



Bildung: Bei Verseifung des Oxocholestanolacetats mit alkoholischer Kalilauge.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Cholestanon-8-ol-4 krystallisiert aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 156—157°. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig geht es über in

Cholestandion-4, 8.³⁾



Bildung: s. o.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Diketon bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 186—187°. Das in üblicher Weise bereitete Dioxim ist in Alkohol sehr schwer löslich. Es schmilzt bei 281° unter Zersetzung.

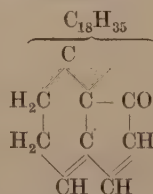
β -Oxycholestenol⁴⁾ (Bd. III, S. 291) ist zu ändern in:



β -Oxycholestenol (Cholesten-6-on-8-ol-4).



Oxycholesterylen (Cholestadien-4, 6-on-8) (Bd. III, S. 291).



Physikalische und chemische Eigenschaften: Oxycholesterylen ist ein doppelt ungesättigtes Keton⁵⁾. Bei erschöpfender Behandlung mit Palladiummoor und Wasserstoff liefert es Cholestan⁶⁾, bei partieller katalytischer Hydrierung entsteht zunächst Oxocholesten dann Cholestanon-8⁶⁾. Durch Natrium und Äthylalkohol wird Oxycholesterylen übergeführt in einen einfach ungesättigten Alkohol $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$ (Pseudocholesterin)⁷⁾.

¹⁾ A. Windaus u. E. Kirchner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 615 [1920].

²⁾ A. Windaus u. E. Kirchner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 620 [1920].

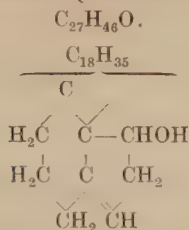
³⁾ A. Windaus u. E. Kirchner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 621 [1920].

⁴⁾ Mauthner u. Suida, Monatshefte f. Chemie **17**, 595 [1896].

⁵⁾ A. Windaus u. C. Resau, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 851 [1915].

⁶⁾ A. Windaus u. E. Kirchner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 619 [1920].

⁷⁾ A. Windaus u. C. Resau, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 854 [1915].

Pseudocholesterin (Cholesten-5-ol-8).^{1) 2)}

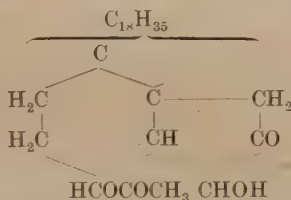
Bildung: s. u. Oxycholesterylen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Verbindung ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Essigester, ziemlich leicht in Aceton und absolutem Alkohol, schwer löslich in verdünntem Alkohol und Petroläther. Sie bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 116°. — Das Benzoat wurde mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol bildet es einen Filz mikroskopischer Nadeln vom Schmelzpunkt 155—156°, die selbst in heißem Alkohol schwer löslich sind. — Beim Ersatz der Hydroxylgruppe durch Wasserstoff geht das Pseudocholesterin in Pseudocholesten über.

Oxydiert man Pseudocholesterin mit Chromsäure in Eisessiglösung, so entsteht das entsprechende Keton $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}$, Pseudocholestenon³⁾, es schmilzt unscharf bei 121—128° und liefert bei der katalytischen Hydrierung Cholestanon-8.

Verbindung $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_4$ oder $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_4$ ⁴⁾ (Bd. III, S. 292) ist zu ändern in:

Verbindung $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_4$ (Acetat des Isocholestanon-7-diol 4, 6).



Die Konstitution dieser Verbindung ist von Windaus⁵⁾ aufgeklärt. Bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure geht das Verseifungsprodukt Iso-cholestanon-7-diol-4, 6 über in ein schon bekanntes Iso-cholestandion-4, 7-ol-6 (s. u.).

Oxydationsprodukte, die bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd oder Kaliumpermanganat auf Cholesterin entstehen (Bd. III, S. 292):

α -Dehydrocholestantriol⁶⁾ (Bd. III, S. 292) ist zu ändern in:



α -Cholestantriol (α -Cholestantriol-4, 6, 7).



α -Cholestantriol ist erhalten worden durch Aufspaltung von α -Cholesterinoxyl mit Wasser⁷⁾.

α -Dehydrocholestantriolmonoacetat⁶⁾ (Bd. III, S. 292) ist zu ändern in:



α -Cholestantriolmonoacetat (Monoacetat [4] des α -Cholestantriol-4, 6, 7).



α -Cholestantrioldiacetat liefert bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure das

Diacetat eines Cholestendiols (wahrscheinlich Cholesten-5-diol-4, 7).

¹⁾ A. Windaus u. C. Resau, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 854 [1915].

²⁾ A. Windaus u. E. Kirchner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 615 [1920].

³⁾ A. Windaus u. E. Kirchner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 620 [1920].

⁴⁾ Mauthner u. Suida, Monatshefte f. Chemie **17**, 595 [1896].

⁵⁾ A. Windaus u. E. Kirchner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 617 [1920].

⁶⁾ Pickard u. Yates, Journ. Chem. Soc. **93**, 1679 [1908].

⁷⁾ Th. Westphalen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 1066 [1915].

Die Verbindung bildet aus Methylalkohol Blättchen vom Schmelzpunkt 125°¹⁾.

Dehydrocholestanon-diol²⁾ (Bd. III, S. 292) ist zu ändern in:



Cholestanon-diol (Cholestanon-7-diol-4, 6).



β -Dehydrocholestantriol³⁾ (Bd. III, S. 293) ist zu ändern in:



β -Cholestantriol (β -Cholestantriol-4, 6, 7).



Iso-dehydrocholestandion-ol³⁾ (Bd. III, S. 293) ist zu ändern in:



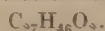
Iso-cholestandion-ol (Iso-cholestandion-4, 7-ol-6).



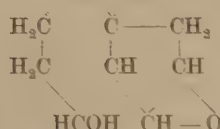
Iso-cholestandion-ol entsteht auch durch vorsichtige Oxydation aus einem entsprechenden Iso-cholestanon-7-diol-4, 6⁴⁾.

Einwirkungsprodukte von Benzopersäure auf Cholesterin:

α -Cholesterinoxid.⁵⁾



C

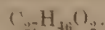


Bildung: Beim Kochen von Cholesterin in Chloroformlösung mit Benzopersäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: α -Cholesterinoxid bildet nach dem Umkrystallisieren aus Essigester perlmutterglänzende, schmale Tafeln vom Schmelzpunkt 140—141°. Es ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, ziemlich leicht in Aceton, Essigester und Alkohol, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. Bei der Probe nach Salkowski färbt sich nicht das Chloroform, sondern die Schwefelsäure rot. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet das α -Cholesterinoxid ein Acetat $C_{29}H_{48}O_3$; farblose Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 98°.

Das Oxyd läßt sich zum γ -Cholestantriol (Bd. III, S. 292) aufspalten. Ein Versuch zur Darstellung eines Cholestantrioltriacetats mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure führte unter Wasserabspaltung zu dem Diacetat eines Cholestendiols $C_{31}H_{50}O_4$ (vgl. S. 173).

β -Cholesterinoxid.⁶⁾



Bildung: β -Cholesterinoxid wird bei der Darstellung des α -Cholesterinoxids als Nebenprodukt erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das β -Oxyd hat einen unscharfen Schmelzpunkt zwischen 100 und 110°. Das Acetat, das durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid erhalten wird, krystallisiert in Nadeln und schmilzt bei 114°. — Die Isomerie der beiden Cholesterinoxide ist wahrscheinlich auf die verschiedene sterische Lagerung des Oxydsauerstoffatoms zurückzuführen.

¹⁾ Th. Westphalen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 1066 [1915].

²⁾ Pickard u. Yates, Journ. Chem. Soc. **93**, 1679 [1908].

³⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 257 [1907].

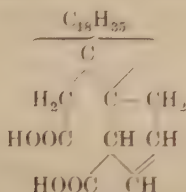
⁴⁾ A. Windaus u. E. Kirchner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 617 [1920].

⁵⁾ Th. Westphalen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 1064 [1915].

⁶⁾ Th. Westphalen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 1067 [1915].

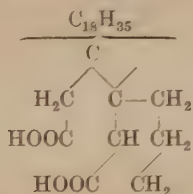
Oxydationsprodukte aus Cholesterin und unterbromigsurem Kalium: Die Säure $C_{27}H_{44}O_4$ und ihre Umwandlungsprodukte (Bd. III, S. 294; Bd. VIII, S. 485):

Säure $C_{27}H_{44}O_4$ (Bd. III, S. 294).



Die Säure $C_{27}H_{44}O_4$ liefert durch katalytische Hydrierung eine

Säure $C_{27}H_{46}O_4$.¹⁾



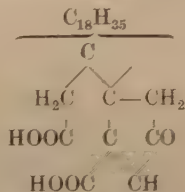
Bildung: Aus der Säure $C_{27}H_{44}O_4$ durch katalytische Hydrierung. — Bei der Reduktion der Ketosäure $C_{27}H_{42}O_5$ (s. u.) mit amalgamiertem Zink und Salzsäure. — Die Säure ist bei den stereoisomeren Säuren $C_{27}H_{46}O_4$ aus den Cholestanolen (S. 164) beschrieben.

Das Keton $C_{26}H_{42}O$ ²⁾ (Bd. VIII, S. 486) läßt sich durch katalytische Hydrierung reduzieren zu einem

Keton $C_{26}H_{44}O$.³⁾

Es ist identisch mit dem aus der Säure $C_{27}H_{46}O_4$ aus Koprosterin gewonnenem Keton $C_{26}H_{44}O$ (S. 164).

Säure $C_{27}H_{40}O_5$ ⁴⁾ (Bd. III, S. 294) ist zu ändern in: Säure $C_{27}H_{42}O_5$.



Säure $C_{27}H_{40}O_8$ ⁵⁾ (Bd. III, S. 295) ist zu ändern in: Säure $C_{27}H_{42}O_8$.

Säure $C_{25}H_{40}O_6$ ⁶⁾ (Bd. III, S. 295) ist zu ändern in: Säure $C_{25}H_{42}O_6$.

Säure $C_{24}H_{38}O_3$ ²⁾ (Bd. VIII, S. 486) ist zu ändern in: Säure $C_{24}H_{40}O_3$.

Säure $C_{24}H_{38}O_6$ ²⁾ (Bd. VIII, S. 486) ist zu ändern in: Säure $C_{24}H_{40}O_6$.

Säure $C_{23}H_{36}O_3$ ²⁾ (Bd. VIII, S. 487) ist zu ändern in: Säure $C_{23}H_{38}O_3$.

Säure $C_{21}H_{30}O_8$ ⁷⁾ (Bd. VIII, S. 487) ist zu ändern in: Säure $C_{21}H_{32}O_8$.

Säure $C_{22}H_{32}O_8$ ⁸⁾ (Bd. III, S. 296) ist zu ändern in: Säure $C_{22}H_{34}O_8$.

Säure $C_{21}H_{30}O_8$ ⁹⁾ (Bd. III, S. 296) ist zu ändern in: Säure $C_{21}H_{32}O_8$.

¹⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 175 [1919].

²⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 1316 [1912].

³⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 176 [1919].

⁴⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 614 [1908].

⁵⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 615 [1908].

⁶⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 619, 2558 [1908].

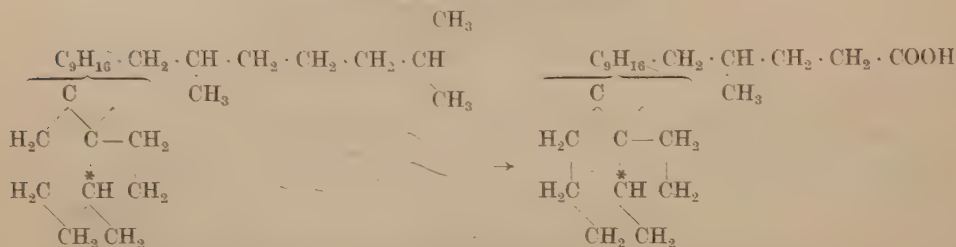
⁷⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2421 [1912].

⁸⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3773 [1909].

⁹⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2564 [1908].

Oxydation des Cholesterins in der Seitenkette:

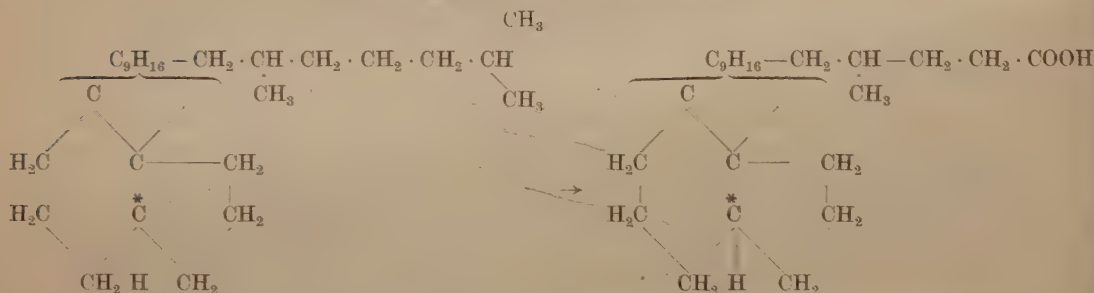
Außer Methylisohexylketon¹⁾ (Bd. VIII, S. 481) und Aceton wurden bei der Oxydation des Cholesterins in der Seitenkette an niedrig molekularen Spaltstücken gefunden: Dinitroisopropan, Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure, α -Methylglutarsäure²⁾.

Oxydativer Abbau von Cholestan und Pseudocholestan in der Seitenkette:**Säure $C_{24}H_{40}O_2$ aus Cholestan.³⁾**

Bildung: Aus Cholestan und Chromsäure unter Abspaltung von Aceton.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Säure ist zu reinigen über ihr schwerlösliches Kalium- und Natriumsalz. Sie schmilzt bei 162°.

Der Methylester krystallisiert in Nadeln vom Schmelzpunkt 79–80°. Der Äthylester bildet Blättchen, die bei 79° schmelzen.

Säure $C_{24}H_{40}O_2$ aus Pseudocholestan.⁴⁾

Bildung: Aus Pseudocholestan und Chromsäure unter Abspaltung von Aceton.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Säure ist identisch mit der von Wieland und Weil beschriebenen Cholansäure⁵⁾. Sie bildet wie diese Spieße vom Schmelzpunkt 159–160° und ist in Eisessig schwer löslich. Der Äthylester krystallisiert in prachtvollen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 92°.

Koprosterin (Bd. III, S. 297; Bd. VIII, S. 489).

Der Schmelzpunkt des reinen Koprosterins liegt bei 101–102°⁶⁾. Koprosterin kann aus Pseudokoprosterin = δ -Cholestanol durch Kochen seiner Natriumverbindung in Xylol erhalten werden, so daß die Überführung von Cholesterin in Koprosterin ermöglicht ist (vgl. S. 161). Koprosterin unterscheidet sich von β -Cholestanol, dem normalen Hydrierungsprodukt des Cholesterins, nur durch die Lage des Wasserstoffatoms am asymmetrischen Kohlenstoffatom 5 (vgl. Cholesterinformel S. 158).

¹⁾ A. Windaus u. C. Resau, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 1246 [1913].

²⁾ A. Windaus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **102**, 160 [1918].

³⁾ A. Windaus u. K. Neukirchen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 1915 [1919].

⁴⁾ A. Windaus u. K. Neukirchen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 1918 [1919].

⁵⁾ H. Wieland u. J. Weil, Zeitschr. f. physiol. Chemie **80**, 287 [1912].

⁶⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 1732 [1916].

Pseudokoprosterin^{1) 2)} (Bd. III, S. 298).

Pseudokoprosterin ist identisch mit δ -Cholestanol. Es entsteht neben isomeren Alkoholen bei der Hydrierung von Cholesterin mit Wasserstoff und Nickel bei 200°. Beim Kochen von Koprosterin oder Pseudokoprosterin mit Natrium und Xylol bildet sich ein Gleichgewicht, das eine wechselseitige Umwandlung der beiden Stereoisomeren ermöglicht. — Pseudokoprosterin gibt im Gegensatz zum Koprosterin keine Verbindung mit Digitonin, was durch die verschiedene sterische Anordnung der Hydroxylgruppe bedingt ist, durch die sich Koprosterin und Pseudokoprosterin unterscheiden.

Koprosterylpropionat (Bd. III, S. 299).

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt nicht bei 92°, sondern bei 99—100°³⁾.

Koprostan.⁴⁾

Bildung: Durch Reduktion von Koprosterylehlorid mit Natrium und Amylalkohol.

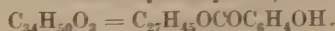
Physikalische und chemische Eigenschaften: Koprostan bildet lange glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 69—70°, die in Chloroform und Äther leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich sind. $[\alpha]_D^{25} = -25.07^\circ$. — Koprostan ist identisch mit Pseudocholestan.

Über Oxydation des Koprosterins vgl. S. 163.

Die Phytosterine (Bd. III, S. 302; Bd. VIII, S. 489).**Sitosterin** (Bd. III, S. 302).

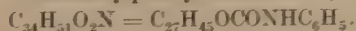
Vorkommen: Im Strophantusöl^{5) 6)}. In Hydrocarotin⁷⁾, das ein Gemisch aus 90% Sitosterin und 10% Stigmasterin ist. Im Walnußöl⁸⁾.

Derivate des Sitosterins: Ester des Sitosterins:

Sitosterylsalicylat.⁹⁾

Bildung: Aus Sitosterin und Salicylsäure bei 160—170°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Ester wird aus Äther-Alkohol in weißen Krystallen vom Schmelzpunkt 147° erhalten. Er ist leicht löslich in Chloroform und Äther, schwerer in Aceton, kaltem Eisessig und kaltem Alkohol.

Sitosterylphenylcarbamat.¹⁰⁾

Im Gegensatz zu früheren Angaben wurde der Schmelzpunkt zu 174° gefunden.

Das Keton des Sitosterins:

Sitostenon.¹¹⁾

Bildung: Durch Oxydation des Sitosterindibromides mit Kaliumpermanganat und Reduktion des gebildeten Dibromsitostenons mit Zinkstaub und Eisessig.

¹⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 1733 [1916].

²⁾ A. Windaus u. Cl. Uibrig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 861 [1915].

³⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 1734 [1916].

⁴⁾ A. Windaus u. Cl. Uibrig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 861 [1915].

⁵⁾ A. Heiduschka u. R. Wallenreuter, Archiv d. Pharmazie **252**, 704 [1914].

⁶⁾ H. Matthes u. L. Rath, Archiv d. Pharmazie **252**, 683 [1914].

⁷⁾ E. Reschke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1853 [1914].

⁸⁾ H. Matthes u. W. Rossier, Archiv d. Pharmazie **256**, 302 [1918].

⁹⁾ A. Heiduschka u. H. W. Gloth, Archiv d. Pharmazie **253**, 417 [1915].

¹⁰⁾ A. Heiduschka u. H. W. Gloth, Archiv d. Pharmazie **253**, 418 [1915]; vgl. Pickard u. Yates, Journ. Chem. Soc. **93**, 1930 [1908] (Bd. III, S. 304).

¹¹⁾ A. Heiduschka u. H. W. Gloth, Archiv d. Pharmazie **253**, 420 [1915].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sitostenon bildet aus 30—40 proz. Methylalkohol Krystalle vom Schmelzpunkt 82°. Es ist sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, leicht in Benzol, wenig löslich in kaltem Äthyl- und Methylalkohol. Das Sitostenon bildet ein Semicarbazon $C_{28}H_{47}ON_3$, das nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Methylalkohol bei 254° unter Zersetzung schmilzt (sintert bei 243°). Leicht löslich in Chloroform, wenig in Aceton und Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol.

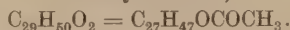
Sitostanol.¹⁾



Bildung: Beim Behandeln von Sitosterin mit Wasserstoff und Palladium.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Sitostanol krystallisiert in langgestreckten Parallelogrammen oder in regelmäßigen, sechseitigen Blättchen. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 137°. $[\alpha]_D^{+6} = 27,9^\circ$ (0,2236 g in 5 cem Chloroform).

Sitostylacetat.²⁾



Bildung: Aus Sitostanol und Essigsäureanhydrid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Acetat bildet aus Alkohol Krystalle vom Schmelzpunkt 132°.

Sitostanon.²⁾



Bildung: Aus Sitostanol und Chromsäure in essigsaurer Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Sitostanon krystallisiert aus Alkohol in ähnlichen Krystallen wie das Sitostanol. Es ist leicht löslich in absolutem Alkohol, Chloroform und Äther. Der Schmelzpunkt liegt bei 157°. $[\alpha]_D^{+40} = 45,7^\circ$.

Sitostandisäure.³⁾



Bildung: Aus Sitostanol und Chromsäure in essigsaurer Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Säure krystallisiert aus Essig in Parallelogrammen und Sechsecken. Sie schmilzt bei 225—227°.

Durch Wasser- und Kohlendioxydabsplaltung geht die Säure über in ein

Keton $C_{26}H_{44}O$.⁴⁾

Bildung: Bei der Destillation der Sitostandisäure mit Essigsäureanhydrid im Vakuum.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Keton wird aus verdünntem Methylalkohol in Parallelogrammen und Sechsecken erhalten, die bei 112° schmelzen.

Sitostan.⁴⁾



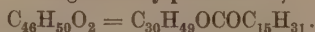
Bildung: Durch Reduktion von Sitostanon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sitostan ist leicht löslich in Chloroform und Äther, schwer löslich in kaltem absolutem Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Methylalkohol, unlöslich in Wasser. Es schmilzt bei 85,5°. $[\alpha]_D^{+40} = +28,57^\circ$ (0,3078 g in 5 cem Chloroform).

Stigmasterin (Bd. III, S. 306; Bd. VIII, S. 492).

Ester des Stigmasterins:

Stigmasterylpalmitat.⁵⁾



Bildung: Aus Stigmasterin und Palmitinsäure bei 200°.

¹⁾ A. Windaus u. E. Rahlén, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 230 [1918].

²⁾ A. Windaus u. E. Rahlén, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 232 [1918].

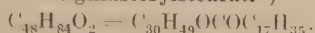
³⁾ A. Windaus u. E. Rahlén, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 233 [1918].

⁴⁾ A. Windaus u. E. Rahlén, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 234 [1918].

⁵⁾ A. Heiduschka u. H. W. Gloth, Archiv d. Pharmazie **253**, 422 [1915].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Ester wird aus absolutem Alkohol in weißen, glänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 99° erhalten. Er ist sehr leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich, weniger in Aceton und Äther, schwer löslich in Eisessig und Alkohol.

Stigmasterylstearat.¹⁾



Bildung: Aus Stigmasterin und Stearinsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Stearat bildet weiße, glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 101°, die in Alkohol noch bedeutend schwerer löslich sind, als das Palmitat.

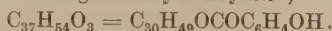
Stigmasteryloleat.¹⁾



Bildung: Aus Stigmasterin und Ölsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Oleat bildet aus absolutem Alkohol weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 44°. Es ist in Äther und Chloroform sehr leicht löslich, schwerer in Aceton.

Stigmasterylsalicylat.²⁾



Bildung: Aus Stigmasterin und Salicylsäure bei 160—170°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Ester krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln, die bei 175° schmelzen. Er löst sich sehr leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, weniger in Äther, schwer löslich ist er in Aceton, kaltem Eisessig und kaltem Alkohol.

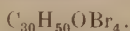
Stigmasterylcinnamat.²⁾



Bildung: Aus Stigmasterin und Zimtsäurechlorid bei 180—190°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Cinnamat wird aus absolutem Alkohol in Krystallen vom Schmelzpunkt 155° erhalten. Löslichkeitsverhältnisse wie bei dem Stigmasterylsalicylat.

Stigmasterintetrabromid.²⁾



Bildung: Aus Stigmasterin und Brom in Äther-Eisessig.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Tetrabromid bildet weiße Krystalle aus Chloroform oder Äther-Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 205° (Zersetzung). Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Äther, sehr wenig löslich in kaltem Eisessig und Alkohol. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte sie eine gut krystallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 140°, die aber keinen Ketoncharakter zeigte.

Zusammenstellung der aus verschiedenen Pflanzen isolierten Phytosterine

(Bd. III, S. 307; Bd. VIII, S. 489).

Phytosterin aus Samen des Jambulbaumes (*Sycygium Jambolana*) $C_{27}H_{48}O + H_2O$. Aus Essigester glänzende Platten vom Schmelzpunkt 135—136°. $[\alpha]_D^{25} = -42,04^\circ$ (Chloroform). Das Acetylderivat bildet dünne Platten vom Schmelzpunkt 119—120°³⁾.

Phytosterin aus der Wurzel von *Ferula Sumbul* $C_{27}H_{46}O$, Schmelzpunkt 134—135°. Schmelzpunkt des Acetats 121—122°⁴⁾.

Slanufosterin aus den Früchten von *Cicer arietinum* $C_{27}H_{46}O$. Schmelzpunkt 136 bis 137°. Der Schmelzpunkt des Acetats liegt bei 128°. Dieses Sterin hat zwei Doppelbindungen⁵⁾.

¹⁾ A. Heiduschka u. H. W. Gloth, Archiv d. Pharmazie **253**, 423 [1915].

²⁾ A. Heiduschka u. H. W. Gloth, Archiv d. Pharmazie **253**, 424 [1915].

³⁾ M. C. Hart u. F. W. Heyl, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2805 [1916].

⁴⁾ F. W. Heyl u. M. C. Hart, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 432 [1916].

⁵⁾ As. Zlatarow, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **31**, 180 [1916].

Phytosterin aus dem Öl von *Strychnos nux vomica* $C_{27}H_{44}O + H_2O$ oder $(C_{27}H_{46}O + H_2O)$. Schmelzpunkt $158^{\circ 1)}$.

Phytosterin aus Hefe. Schmelzpunkt $156-157^{\circ 2)}$.

Phytosterine aus der Wurzel von *Brauneria angustifolia*: 1. $C_{27}H_{46}O$ vom Schmelzpunkt $154,5-156,5^{\circ}$ liefert ein Acetat vom Schmelzpunkt $131,5-132^{\circ}$, das in Platten kristallisiert. $[\alpha]_D^{20} = -42,2^{\circ}$ (Chloroform). 2. $C_{27}H_{46}O$ vom Schmelzpunkt $136-137^{\circ}$. Das Acetyl-derivat dieses Phytosterins kristallisiert in Nadeln, die bei $118-120^{\circ}$ schmelzen³⁾.

Phytosterin aus der Brechwurzel (*Ipecacuanha*)⁴⁾ $(C_{27}H_{44}O)$. Das Sterin kristallisiert aus Alkohol in mikroskopischen, sechseckigen Tafeln mit einem Mol Krystallwasser. Es schmilzt bei $160-162^{\circ}$. $[\alpha]_D = -53,9$ (Chloroform). Es soll identisch sein mit Cluytasterin⁵⁾ und mit Caulosterin. Das Acetylderivat $C_{29}H_{46}O_2$ schmilzt bei $139-140^{\circ}$.

Taraxasterin⁶⁾ aus den Blüten von *Anthemis nobilis* $C_{29}H_{48}O$. Es bildet aus Alkohol farblose Nadeln mit $2\frac{1}{2}$ Mol Wasser und schmilzt bei $217-219^{\circ}$. $[\alpha]_D = +95,6^{\circ}$ (Chloroform). Das Acetylderivat $(C_{31}H_{50}O_2)$ kristallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt $248-250^{\circ}$. $[\alpha]_D = +98,7$ (Chloroform). [Anthesterin von Klobb⁷⁾ soll unreines Taraxasterin sein.]

Phytosterin aus Mowrahfett. Schmelzpunkt $155-156^{\circ}$. Das Acetat schmilzt bei $175^{\circ 8)}$.

Phytosterin aus den Blättern von *Cassia angustifolia* $(C_{27}H_{46}O)$. Es bildet aus Essigester mit verdünntem Alkohol Tafeln mit einem Mol Krystallwasser, die bei $142-143^{\circ}$ schmelzen. $[\alpha]_D = -37,8^{\circ}$ (Chloroform). Das Acetat bildet Blättchen vom Schmelzpunkt $128^{\circ 9)}$.

Phytosterin aus Blättern und Zweigen von *Daviesia latifolia* $C_{27}H_{46}O$, Blättchen aus Essigester. Schmelzpunkt $135-136^{\circ 10)}$.

Phytosterin aus *Solanum angustifolium* $(C_{27}H_{46}O + H_2O)$; farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 134° . Acetylderivat farblose Blättchen vom Schmelzpunkt $121^{\circ 11)}$.

Phytosterin aus der Sarsaparillawurzel = Sitosterin $C_{27}H_{46}O$, Nadeln mit einem Mol Krystallwasser. Schmelzpunkt $135-136^{\circ 12)}$.

Phytosterin aus Strophantusöl soll mit Sitosterin identisch sein. Schmelzpunkt 137° . Schmelzpunkt des Acetats $127-128^{\circ 13)}$ 14).

Phytosterin aus *Matricaria chamomilla*, $(C_{27}H_{46}O + H_2O)$, aus verdünntem Alkohol farblose Blättchen vom Schmelzpunkt $132-134^{\circ}$. Das Acetylderivat $C_{27}H_{45}OC_2H_5O$ bildet aus Alkohol und Essigester Blättchen vom Schmelzpunkt $122-123^{\circ 15)}$.

Phytosterine aus *Polysporus nigricans* und *Polysporus betulinus* sollen ein Gemisch aus Ergosterin und Fungisterin sein¹⁶⁾.

Phytosterine aus *Bulbus Scillae*: neben Sitosterin wurde „Scillisterin“ isoliert, Schmelzpunkt $163-164^{\circ}$, Schmelzpunkt des Acetats $133-134^{\circ}$, des Bromids $196^{\circ 17)}$.

Phytosterine aus der Altheewurzel $(C_{27}H_{46}O + H_2O)$, sechseckige, langgestreckte Tafeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 135° , wahrscheinlich identisch mit Sitosterin¹⁸⁾.

Phytosterin aus der Wurzelrinde von *Fagara xanthoxyloides* $(C_{27}H_{44}O)$, bildet aus Aceton und Alkohol lange Nadeln vom Schmelzpunkt 214° . $[\alpha]_D = +20,41^{\circ}$ (in Aceton). Bromderivat $C_{27}H_{44}OBr_2$ schmilzt bei $110-115^{\circ}$. Das Acetat $(C_{27}H_{44}OC_2H_5O)$ bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 118° . Das Bromadditionsprodukt des Acetats schmilzt bei 200° . Das

¹⁾ A. Heiduschka u. R. Wallenreuter, Archiv d. Pharmazie **253**, 202 [1915].

²⁾ J. Meisenheimer, Wochenschr. f. Brauerei **32**, 325 [1915].

³⁾ F. W. Heyl u. M. C. Hart, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1769 [1915].

⁴⁾ F. H. Cava u. F. L. Pyman, Journ. Chem. Soc. London **105**, 1591 [1914].

⁵⁾ Biochem. Handlexikon Bd. VIII, S. 491.

⁶⁾ F. B. Power u. H. Browning, Journ. Chem. Soc. London **105**, 1829 [1914].

⁷⁾ Biochem. Handlexikon Bd. VIII, S. 492.

⁸⁾ P. Berg u. J. Angerhausen, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **27**, 723 [1914].

⁹⁾ F. Tutin, Journ. Chem. Soc. London **103**, 2006 [1913].

¹⁰⁾ F. B. Power u. A. H. Salway, Journ. Chem. Soc. London **105**, 767 [1914].

¹¹⁾ F. Tutin u. H. W. Bentley-Clewer, Journ. Chem. Soc. London **105**, 559 [1914].

¹²⁾ F. B. Power u. A. H. Salway, Journ. Chem. Soc. London **105**, 201 [1914].

¹³⁾ H. Matthes u. L. Rath, Archiv d. Pharmazie **252**, 683 [1914].

¹⁴⁾ A. Heiduschka u. R. Wallenreuter, Archiv d. Pharmazie **252**, 704 [1914].

¹⁵⁾ F. B. Power u. H. Browning, Journ. Chem. Soc. London **105**, 2280 [1914].

¹⁶⁾ M. T. Ellis, Biochemical Journ. **12**, 173 [1918].

¹⁷⁾ E. Buschmann, Archiv d. Pharmazie **251**, 79 [1919].

¹⁸⁾ O. v. Friedrichs, Archiv d. Pharmazie **257**, 288 [1919].

Benzoylderivat $C_{27}H_{44}O \cdot C_6H_5CO$ bildet aus Alkohol dünne Platten vom Schmelzpunkt 265 bis 267°¹⁾.

Phytosterin aus den Blättern von *Adonis vernalis* $C_{27}H_{46}O$, Schmelzpunkt 138—139°, $[\alpha]_D^{23} = -36^\circ$. Das Acetat bildet Stäbchen aus Essigester und Alkohol und schmilzt bei 127—128°. $[\alpha]_D^{23} = -38,5^\circ$ ²⁾.

Phytosterin aus Weizenkleie (im Weizenkorn ist hauptsächlich Sitosterin enthalten) bildet aus Alkohol Krystalle vom Schmelzpunkt 142°, Schmelzpunkt des Acetats 137°, des Benzoats 133—134°³⁾.

Phytosterin $C_{28}H_{46}O$ aus *Hyenanche globosa*, Schmelzpunkt 265°, bildet aus siedendem Essigester lange durchsichtige Nadeln, Acetylderivat $C_{30}H_{48}O_2$, Schmelzpunkt 244°, aus Essigester farblose Nadeln⁴⁾.

Phytosterin (Arbusterin) aus den Samen von *Arbutus Unedo* $C_{26}H_{43}OH + H_2O$, Schmelzpunkt 129°, $[\alpha]_D^{15} = -15,2^\circ$, bildet Blättchen aus Alkohol und Äther. Benzoat $C_{26}H_{43}OCOC_6H_5$ bildet rechtwinklige Blättchen aus Alkohol vom Schmelzpunkt 137°. Acetat $C_{26}H_{43}OCOCH_3$ krystallisiert aus Alkohol, Schmelzpunkt 110°⁵⁾.

Phytosterin im Schneeball *Viburnum prunifolium* $C_{27}H_{46}O$, Schmelzpunkt 186—187°, $[\alpha]_D = +115^\circ$. Acetat, Schmelzpunkt 223—224°⁶⁾.

Phytosterin glucoside, „**Phytosteroline**“ wurden aus folgenden Pflanzen isoliert:

Clematis vitalba: Phytosterolin, wahrscheinlich Stigmasterin glucosid, Schmelzpunkt 295°. Acetylderivat $C_{36}H_{56}O_6(C_2H_5O)_4$ farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 149°⁷⁾.

Gloriosa superba (Knollen)⁸⁾, sowie

Anthemis nobilis (Blüten)⁹⁾ sollen ein Gemisch von Sitosterin- und Stigmasterin glucosiden enthalten.

Brauneria angustifolia (Wurzel): Phytosterin $C_{33}H_{56}O_6$, Schmelzpunkt 280—290°, Schmelzpunkt des Acetats 163—164°¹⁰⁾.

Ferula Sumbul (Wurzel): Phytosterolin $C_{33}H_{56}O_3$ vom Schmelzpunkt 290°. Schmelzpunkt des Acetats 159—160°¹¹⁾.

Syegium Jambolana (Samen): Phytosterolin $C_{33}H_{56}O_6$ vom Schmelzpunkt 275—285°. Schmelzpunkt des Acetats 167—168°¹²⁾.

Matricaria chamomilla: Phytosterolin, das bei 285° unter Zersetzung schmilzt¹³⁾.

Adonis vernalis (Blätter): Phytosterolin $C_{33}H_{56}O_6$, Schmelzpunkt 285—295°, Schmelzpunkt des Acetats 167—168°. $[\alpha]_D^{23} = -22,6^\circ$ ¹⁴⁾.

Viburnum prunifolium: Phytosterolin $C_{33}H_{56}O_6$, Schmelzpunkt 290°, Acetat Schmelzpunkt 168°⁶⁾.

¹⁾ G. J. Östling, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **24**, 308 [1914].

²⁾ F. W. Heyl, M. C. Hart u. J. M. Schmidt, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 436 [1918].

³⁾ M. T. Ellis, Biochemical Journ. **12**, 160 [1918].

⁴⁾ Th. A. Henry, Journ. Chem. Soc. London **117**, 1619 [1920].

⁵⁾ J. Sarri, Atti R. Acad. dei Lincei, Roma (5) 29 I, 59, Chem. Centralbl. **1921**, I, 814.

⁶⁾ F. W. Heyl u. C. Barkenbus, Journ. Americ. Chem. Soc. **42**, 1744.

⁷⁾ F. Tutin u. H. W. B. Clewer, Journ. Chem. Soc. London **105**, 1845 [1914].

⁸⁾ H. W. B. Clewer, St. J. Green u. F. Tutin, Journ. Chem. Soc. London **107**, 835 [1915].

⁹⁾ F. C. Power u. H. Browning jun., Journ. Chem. Soc. London **105**, 1829 [1914].

¹⁰⁾ F. W. Heyl u. M. C. Hart, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1769 [1915].

¹¹⁾ F. W. Heyl u. M. C. Hart, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 432 [1916].

¹²⁾ M. C. Hart u. F. W. Heyl, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2805 [1916].

¹³⁾ F. B. Power u. H. Browning, Journ. Chem. Soc. London **105**, 2280 [1914].

¹⁴⁾ F. W. Heyl, M. C. Hart u. J. M. Schmidt, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 436 [1918].

Die Gallensäuren.¹⁾

Von

F. Klänhardt-Göttingen.

Die chemische Forschung der letzten Jahre hat unsere Kenntnis von den Gallensäuren in vieler Hinsicht bedeutend erweitert. Windaus²⁾ ist es gelungen, die schon lange vermuteten Beziehungen des Cholesterins zu den Gallensäuren experimentell festzulegen. Er hat aus einem Cholesterinabkömmling, dem Pseudocholestan $C_{27}H_{48}$, das vom Cholestan, dem gesättigten Stammkohlenwasserstoff des Cholesterins, nur räumlich verschieden ist, durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid die Cholansäure (S. 185) gewonnen, welche von Wieland³⁾ aus den Gallensäuren erhalten worden war. Damit lichtete sich der komplizierte Bau dieser biologisch wichtigen Körpergruppe der Gallensäuren, die bis vor kurzem allen Versuchen Widerstand geleistet hatten. Auch das Bufotalin, der Giftstoff der Kröte, enthält nach Wieland⁴⁾ mit großer Wahrscheinlichkeit das Ringsystem der Gallensäuren. Es läßt sich vermuten, daß eine ganze Reihe noch ungenügend bekannter Stoffe zu dieser Reihe der hydroaromatischen Verbindungen gehören, so daß die Glieder der Cholesterin-Gallensäuregruppe nur einen Bruchteil einer weitverbreiteten Körperklasse bilden.

Zu den spezifischen Gallensäuren zählten bisher Cholsäure, Desoxycholsäure und Choleinsäure. Die Choleinsäure ist, wie Wieland⁵⁾ zeigte, ein eigenartiges Kombinationsprodukt von 8 Molekülen Desoxycholsäure mit 1 Molekül Fettsäure. An ihre Stelle ist als dritte spezifische Gallensäure die Lithocholsäure getreten⁶⁾.

Auch die chemischen Beziehungen der einzelnen Säuren zu einander wurden in den letzten Jahren vielfach geklärt.

Physiologische Bedeutung der Galle: Die Funktion der Galle ist auch durch die neueren Arbeiten nicht vollständig aufgeklärt. Wieland und Sorge⁷⁾ sehen die Aufgabe der Galle darin, daß sie kraft der lösenden Wirkung der in ihr enthaltenen gallensauren Salze an sich schwerlösliche oder unlösliche Stoffe aufnimmt und durch die Darmwand in den allgemeinen Kreislauf transportiert.

In Versuchen an überlebenden Uteris von Meerschweinchen und Kaninchen ließ sich ein fördernder Einfluß der Galle und gallensaurer Salze auf die Häufigkeit und Stärke der Uterusbewegung nicht regelmäßig nachweisen. In einiger Regelmäßigkeit nur bei kleinen Dosen, speziell am graviden Uterus. Größere Dosen haben eher lähmende Wirkung⁸⁾. Bedeutung gallensaurer Salze bei der physiologischen Hämolyse in der Leber⁹⁾. Proteolytische Wirkung gallensaurer Alkalien¹⁰⁾. Lebergifte bewirkten bei Hunden Verminderung der gallensauren Salze in der Galle¹¹⁾. Cholsäure hemmt die spaltende Wirkung der Leberesterase, eines

¹⁾ Siehe auch Nachtrag S. 202.

²⁾ A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 1915 [1919].

³⁾ Heinrich Wieland u. F. J. Weil, Zeitschr. f. physiol. Chemie **80**, 287 [1912].

⁴⁾ Heinrich Wieland, „Über den Giftstoff der Kröte“, Sitzungsberichte der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Math.-physik. Klasse, München 1920.

⁵⁾ Heinrich Wieland u. H. Sorge, Zeitschr. f. physiol. Chemie **97**, 1 [1916].

⁶⁾ Heinrich Wieland u. P. Weyland, Zeitschr. f. physiol. Chemie **110**, 124 [1920].

⁷⁾ Heinrich Wieland u. H. Sorge, Zeitschr. f. physiol. Chemie **97**, 10 [1916].

⁸⁾ Vittorio Cantoni, Arch. d. Farmacol. speriment. **17**, 178 (Chem. Centralbl. **1914**, I, 1596).

⁹⁾ W. Patzschke u. K. Jaudas, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie **28**, 1, 368 [1919] (Chem. Centralbl. **1919**, III, 78).

¹⁰⁾ E. Herzfeld, Biochem. Zeitschr. **70**, 262 [1915] (Chem. Centralbl. **1915**, II, 618).

¹¹⁾ Luigi d'Amato, Biochem. Zeitschr. **69**, 353 (Chem. Centralbl. **1915**, II, 234).

Leberenzym, auf Äthylbutyrat¹⁾. Einfluß von Galle und Gallensalzen auf die wichtigsten Verdauungsfermente²⁾. Stoffwechsel der Gallensäuren³⁾.

Nomenklatur: Die Nomenklatur geht noch sehr durcheinander. Nachstehend sind die neuesten Bezeichnungen verwendet. Die bisherigen Namen sind beigelegt und werden, wo es erforderlich ist, im Text nochmals erwähnt, um Mißverständnissen vorzubeugen.

Die erste einheitliche rationelle Nomenklatur wurde von Wieland und Weil⁴⁾ vorgeschlagen (Bd. III, S. 495). Sie ist — um dem fortschreitenden Ausbau der Systematik Rechnung zu tragen — wieder abgeändert worden. Wieland⁵⁾ nennt die Stammsäure

$C_{24}H_{40}O_2$ (bisher Cholangcarbonsäure) Cholansäure und den dazu gehörigen Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{42}$ Cholan,

$C_{24}H_{42}$ Cholan,

$C_{23}H_{39} \cdot COOH$ Cholansäure (bisher Cholangcarbonsäure),

$C_{24}H_{40}O_5$ Cholsäure oder Trioxycholansäure,

$C_{24}H_{40}O_4$ Desoxycholsäure oder Dioxycholansäure,

$C_{24}H_{34}O_2$ Cholatriensäure (bisher Cholatriencarbonsäure),

$C_{24}H_{38}O_2$ Choladiensäure (bisher Choladiencarbonsäure).

Als neuer Name für die bisher als Cholansäure bezeichnete Säure wird die Bezeichnung Desoxybilansäure vorgeschlagen.

Konstitutionsformeln: Um den Überblick über den Zusammenhang der einzelnen Verbindungen zu erleichtern, sind Konstitutionsformeln beigelegt, wie sie sich in den Arbeiten von Wieland und Borsche vorfinden. Sie sind — dem Stande der Forschungen entsprechend — noch nicht als sicherstehend zu betrachten, tragen aber im großen und ganzen den experimentellen Erfahrungen Rechnung. Sie sind größtenteils aus den Beobachtungen bei der thermischen Zersetzung von Polycarbonsäuren der Gallensäuregruppe abgeleitet unter dem Vorbehalte, daß die in der aliphatischen Reihe geltenden Gesetzmäßigkeiten über den Ring-schluß bei Dicarbonsäuren ohne weiteres auf diese komplizierten cyclischen Systeme übertragbar sind⁶⁾.

Glykocholsäure (Bd. III, S. 311).

Silberglykocholat ist therapeutisch wirksam⁷⁾.

Glykcholeinsäure (Bd. III, S. 312).

Die von Wieland⁸⁾ synthetisch dargestellte Glykodesoxycholsäure (S. 190) zeigte Eigenschaften, die zunächst noch unentschieden lassen, ob sie mit der Glykcholeinsäure identisch ist. Glykodesoxycholsäure unterscheidet sich von der Glykcholeinsäure durch ihren Schmelzpunkt, 187 statt 175°, durch die Löslichkeit in heißem Aceton und durch die Krystallisationsfähigkeit des Bariumsalzes. Wieland hält es für möglich, daß das Glykokoll in der Glykcholeinsäure nicht amidartig, sondern esterartig an die Desoxycholsäure gebunden ist.

Taurocholsäure (Bd. III, S. 313).

Hundegalle enthält lediglich Taurochol- und Taurocholeinsäure. Eine quantitative Methode zur Bestimmung der Gallensäuren in Hundegalle⁹⁾.

¹⁾ George Macfeat Wishart, Biochemical Journ. **14**, 406 [1920] (Chem. Centralbl. **1920**, III, 560).

²⁾ J. Temmink Groll, Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **64**, I, 1157 [1920] (Chem. Centralbl. **1920**, III, 935).

³⁾ M. G. Foster u. C. W. Hooper. Die Arbeiten sind referiert im Chem. Centralbl. **1920**, IV, 500; **1920**, III, 647.

⁴⁾ Heinrich Wieland u. F. J. Weil, Zeitschr. f. physiol. Chemie **80**, 290 [1912].

⁵⁾ Heinrich Wieland u. E. Boersch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **106**, 193 [1919].

⁶⁾ Vgl. hierzu: A. Windaus u. O. Dalmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 163 [1919]; Heinrich Wieland u. P. Weyland, Zeitschr. f. physiol. Chemie **110**, 129 [1920].

⁷⁾ Siehe Referate im Chem. Centralbl. **1916**, I, 194, 447; **1916**, II, 81; **1918**, I, 149 (Farbwerke Höchst/Main).

⁸⁾ Heinrich Wieland u. Hedwig Stender, Zeitschr. f. physiol. Chem. **106**, 184 [1919].

⁹⁾ M. G. Foster u. C. W. Hooper. Siehe Anm. 3.

Choleinsäure (Bd. III, S. 317).

Die vielfachen Verwechslungen der Choleinsäure mit der Desoxycholsäure und umgekehrt haben durch die Untersuchungen Wielands ihre Aufklärung gefunden. Die Choleinsäure, die bisher als Isomere der Desoxycholsäure aufgeführt wurde, ist ein Anlagerungsprodukt von Fettsäure (Palmitin-, Stearin-, Ölsäure) an Desoxycholsäure, und zwar im Verhältnis von 8 Mol. Desoxycholsäure auf 1 Mol. Fettsäure. Ähnliche Anlagerungsprodukte liefert Desoxycholsäure mit Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Phenolen, Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren und deren Estern und Alkaloiden, die die Komponenten jeweils in festem, stöchiometrischem Verhältnis enthalten. Nach Wieland sollen deshalb diese Anlagerungsprodukte allgemein als **Choleinsäuren** bezeichnet werden, z. B. Camphercholeinsäure, Phenolcholeinsäure usw. Das molekulare Verhältnis von Fettsäure zu Desoxycholsäure wird mit steigendem Atomgewicht kleiner¹⁾.

Die in Alkohol leicht löslichen Choleinsäuren gewinnt man in der Weise, daß man die Desoxycholsäure in der geschmolzenen Komponente auflöst, dann krystallisieren läßt und den Überschuß an der beteiligten Substanz mit einem geeigneten Lösungsmittel wegnimmt.

a) Die **gewöhnliche Choleinsäure**, die man aus der Gallenflüssigkeit nach den üblichen Methoden erhält, ist das zusammen krystallisierende Gemisch von im wesentlichen Palmitin- und Stearincholeinsäure¹⁾.

Darstellung: Die Isolierung der Desoxycholsäure und Gallencholeinsäure nach Langheld²⁾ ist nach Wieland unbrauchbar¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gewöhnliche Choleinsäure (aus Galle) beginnt zu erweichen bei 182° und schmilzt bei 186—187°. Große Prismen mit abgeschrägter Basis, meist zu Rosetten vereinigt, aus Lösungen, die nicht heiß gesättigt sind, beim langsamen Abkühlen. $[\alpha]_D^{20} = +48,28^\circ$. Eisessig, Xylol oder überschüssiges Natriumäthylat, auch Äthyläther unter gewissen Umständen, spalten aus Choleinsäure die Fettsäuren ab. Gallencholeinsäure gibt bei der Destillation im Vakuum zu 6—8% als Vorlauf Fettsäure, in der Hauptmenge **Choladiensäure**. Oxydation mit Chromsäure in Eisessig liefert neben Fettsäuregemisch Dehydrodesoxycholsäure¹⁾.

Bariumsalz der Gallencholeinsäure. In kaltem Alkohol spielend löslich. Aus heißem, verdünntem Alkohol feine Nadelbüschel, die dem desoxycholsauren Barium sehr ähnlich sind, sich aber durch den feststehenden Fettsäuregehalt von ihm unterscheiden¹⁾.

Die Existenz von **Alkalisalzen** der Choleinsäure geht nach Wieland daraus hervor, daß eine Lösung von desoxycholsaurem Natrium die wasserlöslichen Natronseifen spielend aufnimmt. Über die Salzbildung siehe ebenda.

Xylolcholeinsäure ($C_{24}H_{40}O_4$)₂ · C_8H_{10} . Entsteht beim Zersetzen von natürlicher Choleinsäure durch Xylol als schön krystallisierende Substanz. Die abgespaltenen Fettsäuren bleiben gelöst. Glänzende, lange Nadeln. Schmelzp. 183°, Sintern gegen 170°. Fast unlöslich in Xylol, löslich in verdünnter NaOH- oder Na_2CO_3 -Lösung¹⁾.

Essigsäure-Choleinsäure (ist nichts anderes als die Krystall-Eisessigverbindung der Desoxycholsäure) $C_{24}H_{40}O_4$ · $C_2H_4O_2$. Schmelzp. 144—146°. Geruchlos, reagiert gegen Lackmus nicht sauer. Beständig im gewöhnlichen Vakuum, gibt im Hochvakuum bei 110° langsam die Essigsäure ab¹⁾.

Nachweis: Kleine Mengen natürlicher Choleinsäure lassen sich nach Wieland durch folgende Reaktion nachweisen: einige Milligramm werden mit 2 Tropfen Alkohol übergossen und mit 1 Tropfen Äthylatlösung gekocht. Beim Erkalten scheidet sich die in der Choleinsäure enthaltene Fettsäure als gallertige Seife ab¹⁾.

b) Synthetisch hergestellte Choleinsäuren: 1)

Stearin-Choleinsäure ($C_{24}H_{40}O_4$)₈ + $C_{18}H_{36}O_2$. Krystallisiert aus der Lösung von Desoxycholsäure in Alkohol auf Zusatz von Stearinsäure. Schmelzp. 186—187°. $[\alpha]_D^{20}$ (in Alkohol, Konz. 2,0664%) = +49,11°.

Palmitin-Choleinsäure ($C_{24}H_{40}O_4$)₈ · $C_{16}H_{32}O_2$. Schmelzp. 184—185° (aus Alkohol). Sintern bei 178°.

Olein-Choleinsäure. Aus Alkohol schöne Nadeln. Schmelzp. 185—186°, Sintern bei 180°.

¹⁾ Heinrich Wieland u. H. Sorge, Zeitschr. f. physiol. Chemie **97**, 1 [1916].

²⁾ Siehe Bd. III, S. 315, 319.

Caprylo-Choleinsäure $(C_{21}H_{40}O_4)_5 \cdot C_8H_{16}O_2$. Schmelzp. 170—172° (aus Alkohol) nach vorherigem Erweichen.

Butyro-Choleinsäure $(C_{24}H_{40}O_4)_4 \cdot C_4H_8O_2$. Schmelzp. unscharf bei 170°.

Propio-Choleinsäure $(C_{24}H_{40}O_4)_3 \cdot C_3H_6O_2$. Schmelzp. unscharf bei 168° (aus heißem Alkohol).

Essigsäure-Choleinsäure s. oben.

Mit Ameisensäure konnte keine Choleinsäure erhalten werden.

Benzol-Choleinsäure. Spieße vom Schmelzp. 164° unter Aufschäumen.

Xylol-Choleinsäure s. oben.

Naphtalin-Choleinsäure $(C_{24}H_{40}O_4)_2 \cdot C_{10}H_8$. Glänzende Nadeln vom Schmelzp. 182°. $[\alpha]_D^{20}$ (in Alkohol, Konz. 2,0392%) = +47,56.

Phenol-Choleinsäure. Krystallisiert aus Alkohol. Geruchlos. Barium- und Calciumsalz sind wasserlöslich.

Benzaldehyd-Choleinsäure. Schön krystallisiert. Schmelzp. 168°. Enthält auf 3 Mol. Desoxycholsäure 1 Mol. Benzaldehyd.

Lithofellinsäure (Bd. III, S. 321).

Mol.-Gewicht 340,29.

Zusammensetzung: 70,53% C, 10,66% H.

$C_{20}H_{36}O_4$ [Fischer].

Neuere Analysen sprechen für $C_{20}H_{36}O_4$. Die Lithofellinsäure kann danach keine hydrierte Cholsäure sein. Jedenfalls handelt es sich überhaupt um keine Gallensäure. Wahrscheinlich stammt die Säure aus dem Futter der Tiere, vermutlich aus der südamerikanischen Hülsenfrucht Prosopys¹⁾ 2).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Liefert bei Behandlung mit HCl in Gegenwart von Alkohol ein Lacton, das beim Verseifen mit Barythydrat in eine ungesättigte Säure, die Desoxylithofellinsäure, übergeht³⁾ 2).

Desoxylithofellinsäure $C_{20}H_{34}O_3$. Schmelzp. 174—175°. Umkrystallisierbar aus Alkohol und Wasser²⁾.

Cholansäure (s. auch S. 202)

(Bd. VIII, S. 497; früher Cholancarbonsäure genannt; die früher als Cholansäure bezeichnete Säure heißt jetzt Desoxybilansäure).

$C_{24}H_{40}O_2$.

Die Cholansäure ist die Stammsäure der Gallensäuren.

Darstellung: Leicht und sicher in größerer Menge darstellbar nach dem Verfahren von Borsche. Man kocht 2 g Dehydrocholsäure 2—3 Stunden mit 20 g amalgamiertem Zink, 30 ccm Eisessig und 70 ccm rauchender Salzsäure. Die harzigen Tropfen werden gesammelt und wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert⁴⁾.

Durch Verseifung von Cholansäureäthylester mit Natrium in alkoholischer Lösung nach Wieland⁵⁾.

Durch Hydrierung von β -Choladiensäure⁶⁾ und Cholensäure⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften. Aus Alkohol voluminöse Nadelbüschel vom Schmelzp. 164°. $[\alpha]_D^{20}$ (in Chloroform, Konz. 3,895%) = +21,50. Beim Reiben stark elektrisch⁵⁾.

Natriumsalz. Schwer löslich in Wasser⁵⁾.

Äthylester $C_{26}H_{44}O_2$.

Darstellung: Nach Wieland: 32 g Dehydrocholsäure werden in 500 ccm Alkohol und 200 ccm konz. Salzsäure mit 250 g amalgamiertem Zink 12 Stunden lang gekocht, nach 6 Stun-

1) H. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2728 [1914].

2) H. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 2413 [1916].

3) Jünger u. Klages, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3045 [1895].

4) W. Borsche, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 1364 [1919].

5) Heinrich Wieland u. E. Boersch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **106**, 195 [1919].

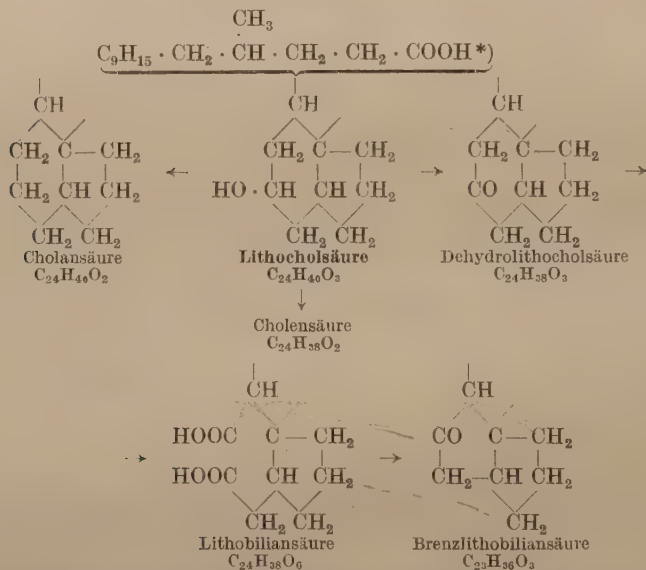
6) Heinrich Wieland u. H. Sorge, Zeitschr. f. physiol. Chemie **98**, 63 [1916].

7) Heinrich Wieland u. P. Weyland, Zeitschr. f. physiol. Chemie **110**, 138 [1920].

den werden noch 50 cem Salzsäure zugefügt. Dann leitet man während 10 Stunden unter dauerndem Kochen ca. 200 g HCl-Gas ein, destilliert nun 200—300 cem Alkohol ab, setzt ebensoviel Wasser zu, nimmt nach dem Erkalten das ausgeschiedene Öl in Äther auf, schüttelt die Ätherlösung mehrmals mit Wasser und entsäuert schließlich mit verdünnter Natronlauge. Von der mit Chlorcalcium getrockneten Lösung wird der Äther abgedampft¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol glänzende Flitter¹⁾ oder derbe Nadeln²⁾. Schmelzp. 92°²⁾, 93—94°. $[\alpha]_D^{20}$ (Konz. 3,743%, Chloroform) = +20,97°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, in den meisten anderen Lösungsmitteln leicht, spielend in Äther und Gasolin¹⁾. Siedep. 273° (bei 12 mm), 248° (bei 4—5 mm). Im Hochvakuum von weniger als 1 mm geht er bei einer Badtemperatur von 220—230° als farbloses, rasch erstarrendes Öl über¹⁾.

Lithocholsäure-Reihe (s. auch S. 204).



*) Die Carboxylgruppe der Gallensäuren steht am Ende einer fünfgliedrigen Kette der Struktur $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Die Haftstelle der Seitenkette ist noch unbekannt³⁾.

CH₃

Lithocholsäure, Monoxycholansäure (Bd. III, S. 500).



Vorkommen: In der Rindergalle in gepaartem Zustand, ist nach Wieland⁴⁾ normaler Bestandteil der Galle und danach zu den „spezifischen“ Gallensäuren zu rechnen. 100 kg Rindergalle enthalten sicherlich nicht mehr als 2 g Lithocholsäure (gegen 5—6 kg Cholsäure und 0,6—0,8 kg Desoxycholsäure⁴⁾).

Darstellung: Aus Rohgalle nach besonderem Verfahren. Die Hauptschwierigkeit ihrer Isolierung beruht auf der großen Übereinstimmung der Eigenschaften von Litho- und Desoxycholsäure⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blättchen aus Alkohol oder Eisessig. Schmelzp. 186°, Sintern ab 185°. $[\alpha]_D^{19}$ (in abs. Alkohol, Konz. 1,543%) = +23,33°. In Alkohol, besonders in der Hitze sehr leicht löslich; in Äther leichter löslich als Desoxycholsäure und

¹⁾ Heinrich Wieland u. E. Boersch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **106**, 195 [1919].

²⁾ W. Borsche, Berichte-d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 1364 [1919].

³⁾ Heinrich Wieland, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 313 [1919].

⁴⁾ Heinrich Wieland u. P. Weyland, Zeitschr. f. physiol. Chemie **110**, 123 [1920].

Cholsäure. Löslich in der zehnfachen Menge Essigester. In Benzol in der Wärme ziemlich löslich (Trennung von Desoxycholsäure!). Unlöslich in Gasolin, Ligroin und Wasser. Geschmacklos. Farbreaktion mit Essigsäureanhydrid + Schwefelsäure sehr schwach, auf schwer abtrennbare Verunreinigungen zurückzuführen. In Ammoniak in der Kälte schwer löslich, aus heißer Lösung krystallisiert das Ammoniumsalz in haarförmigen, verfilzten Nadeln. In Soda in der Kälte unlöslich, beim Kochen erfolgt Lösung, die beim Abkühlen zu einer Gallerte erstarrt, welche nach langem Stehen in feine verfilzte Nadeln übergeht. Lithocholsäure gibt mit Chromsäure eine Ketochoholsäure $C_{24}H_{38}O_3$, die Dehydrolithocholsäure. Spaltet bei der Destillation im Vakuum Wasser ab und gibt Cholsäure $C_{24}H_{38}O_2$. Liefert mit Salpetersäure Lithobiliansäure, $C_{24}H_{38}O_6$ ¹⁾.

Salze: NH_4 -Salz siehe oben.

Das Na-Salz krystallisiert in der Hitze aus, wenn man die alkoholische Lösung der Säure mit Natriumäthylat behandelt (Analogie mit Desoxycholsäure und Cholsäure!)¹⁾. Ba-Salz schwerer löslich in Wasser als die Bariumsalze der Desoxycholsäure und Cholsäure; Nadeln, zu warzigen Büscheln angeordnet¹⁾.

Cholsäure.

Mol.-Gewicht 358,42.

Zusammensetzung: 80,38% C, 10,69% H.



Darstellung: Aus Lithocholsäure durch Wasserabspaltung bei der Destillation im Vakuum¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Warzenförmig angeordnete Nadelchen aus (etwa 80 proz.) Alkohol. Schmelzp. 153—154°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, auch in Benzol und Ligroin. Gegen $KMnO_4$ unbeständig. Auch in der Wärme weder in Soda noch in verdünnter Natronlauge löslich. In Ammoniak erst in der Hitze löslich. Starke Farbreaktion mit Essigsäureanhydrid + Schwefelsäure. Gibt bei der katalytischen Hydrierung mit Palladiumschwarz in Eisessig Cholsäure¹⁾.

Salze: Bariumcholenat ist krystallinisch¹⁾.

Dehydrolithocholsäure (s. auch S. 204).

Mol.-Gewicht 374,42.

Zusammensetzung: 76,95% C, 10,23% H.



Darstellung: Durch Oxydation von Lithocholsäure mit Chromsäure in Eisessig¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus 70 proz. Alkohol rhomboederartige Blättchen. Schmelzp. 140—141°. Gibt mit Essigsäureanhydrid + Schwefelsäure nur langsam schwache Rosafärbung im Gegensatz zur isomeren α -Ketochoholsäure (siehe S. 191)¹⁾.

Salze: Das Na-Salz krystallisiert in feinen Nadeln.

Lithobiliansäure (s. auch S. 204).

Mol.-Gewicht 422,42.

Zusammensetzung: 68,20% C, 9,07% H.



Darstellung: Aus Lithocholsäure durch Oxydation mit Salpetersäure (D. 1,4)¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen aus Eisessig. Schmelzp. 279° unter Aufschäumen. Liefert durch Hitzezersetzung und Abspaltung von $CO_2 + H_2O$ Brenzlithobilianäure, $C_{23}H_{36}O_3$, eine Ketosäure. Lithobiliansäure ist isomer mit der Tricarbonsäure $C_{24}H_{38}O_6$ aus α -Ketochoholsäure (siehe S. 192).

¹⁾ Heinrich Wieland u. P. Weyland, Zeitschr. f. physiol. Chemie **110**, 123 [1920].

Brenz lithobiliansäure.

Mol.-Gewicht 360,41.

Zusammensetzung: 76,60% C, 10,07% H.



Darstellung: Aus Lithobiliansäure durch Brenzreaktion¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadelförmige Krystalle aus schwach verdünntem Eisessig. Schmelzp. 200—201°, Sintern ab 197°.

Salze: Das Kaliumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich¹⁾.

Desoxycholsäure-Reihe (s. auch S. 204).

Desoxycholsäure, Dioxycholansäure (Bd. III, S. 318, Bd. VIII, S. 498).



Vorkommen: Desoxycholsäure ist Hauptbestandteil der Choleinsäuren. Über den Zusammenhang zwischen diesen Säuren siehe unter Choleinsäure (S. 184). Salkowski²⁾ fand freie Desoxycholsäure in menschlichen Gallensteinen.

Darstellung⁴⁾: Völlig reine Desoxycholsäure (Schmelzp. 172°) wird nur durch Krystallisation aus Alkohol gewonnen. Man erhält große, glänzende Aggregate (Schmelzp. 125° unter Aufschäumen), die, im Hochvakuum bei 110° getrocknet, Pseudomorphosen liefern, die den scharfen Schmelzpunkt der reinen Säure zeigen⁵⁾.

Physiologische Eigenschaften: Desoxycholsäure wirkt auf isolierte Organe und Zellen (isoliertes Froschherz, Skelettmuskulatur, rote Blutkörperchen) äußerst energisch ein, bedeutend stärker als Cholsäure. Bei subcutaner Injektion ist die Desoxycholsäure höchstens ebenso giftig wie die Cholsäure. Dies beruht darauf, daß sie bis zur Erreichung lebenswichtiger Organe (Herz, Zentralnervensystem) viel energischer gebunden wird. Das Hämolysevermögen der Cholate und Desoxycholate ist relativ gering. Die Hämolyse durch Galle beruht hauptsächlich auf dem Gehalt an Fettsäuren, wie sie teils als Choleinate, teils als freie fettsäure Alkalien darin vorhanden sind. Ölsäure ist für gewaschene rote Blutkörperchen etwa 25 mal so giftig wie Desoxycholsäure und 250 mal so giftig wie Cholsäure⁶⁾. Serum setzt die Giftigkeit der Desoxycholsäure bedeutend herab. Es gelingt, ein vergiftetes Herz durch Auswaschen mit Serum wieder zu neuer Tätigkeit zu bringen⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzpunkt völlig reiner Desoxycholsäure 172°. $[\alpha]_D^{20}$ (in Alkohol, Konz. 2,0344%) = +57,02⁵⁾. Bei 200—210° im Vakuum geschmolzen verliert die Säure bereits Wasser. In der Schmelze ist überwiegend Desoxycholsäureanhydrid enthalten⁸⁾. Im Hochvakuum destilliert, liefert sie in glatter Weise β -Choladiensäure⁵⁾ 9). Oxydation in Eisessig mit Chromsäure liefert Dehydrodesoxycholsäure. Gibt mit Salpetersäure zunächst Desoxybiliansäure und Isodesoxybiliansäure¹⁰⁾, dann Choloidansäure¹¹⁾.

Die auffallendste Eigenschaft der Desoxycholsäure besteht darin, mit höheren Fettsäuren und vielen anderen organischen Verbindungen verhältnismäßig fest gefügte Additionsverbindungen zu liefern. Desoxycholsäure enthält alle Lösungsmittel, aus denen sie auskrystallisiert, außer den Alkoholen, ungemein fest gebunden⁵⁾. Siehe auch unter Choleinsäure (S. 184). Stoffe, die in Wasser so gut wie unlöslich sind, z. B. Naphthalin, Xylol, Cholesterin, Strychnin, Chinin, Azobenzol, Campher, auch feinverteiltes Fett werden durch eine wässrige Lösung

¹⁾ Heinrich Wieland u. P. Weyland, Zeitschr. f. physiol. Chemie **110**, 123 [1920].

²⁾ E. Salkowski, Berl. klin. Wochenschr. **54**, 63 (Chem. Centralbl. **1917**, I, 420).

³⁾ E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **98**, 25 [1916]; **98**, 281 [1917].

⁴⁾ Ein weiteres (technisches) Verfahren siehe Chem. Centralbl. **1917**, II, 221.

⁵⁾ Heinrich Wieland u. H. Sorge, Zeitschr. f. physiol. Chemie **97**, 1 [1916].

⁶⁾ Hermann Wieland, Zeitschr. f. physiol. Chemie **86**, 79 [1920].

⁷⁾ Hermann Wieland, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 92 [1920].

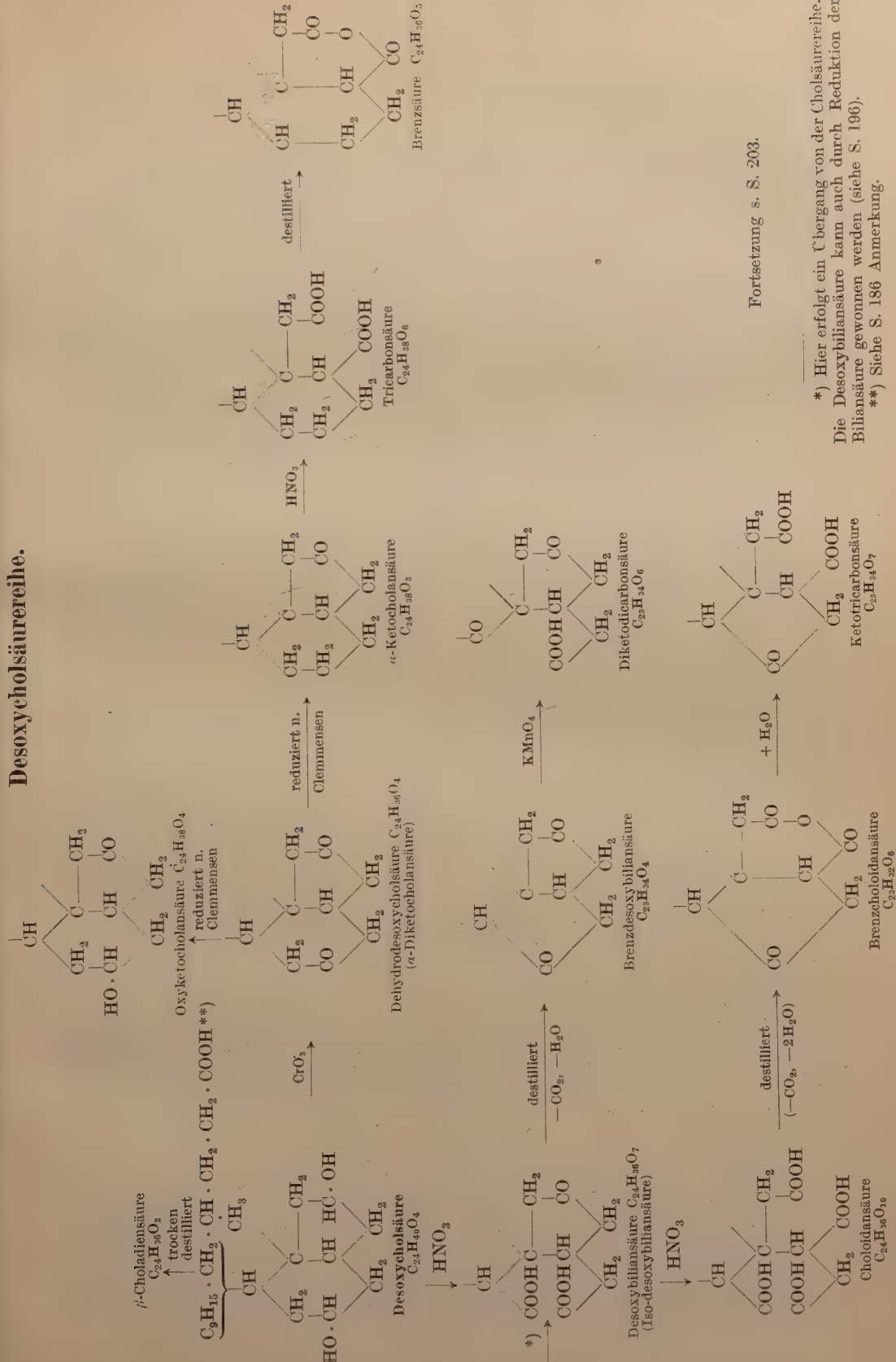
⁸⁾ Heinrich Wieland u. E. Boersch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **110**, 147 [1920].

⁹⁾ Heinrich Wieland u. H. Sorge, Zeitschr. f. physiol. Chemie **98**, 59 [1916].

¹⁰⁾ Heinrich Wieland u. A. Kulenkampff, Zeitschr. f. physiol. Chem. **108**, 295 [1919].

¹¹⁾ Heinrich Wieland, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 309 [1919].

Desoxycholsäurereihe.



Fortsetzung s. S. 203.

*) Hier erfolgt ein Übergang von der Cholsäurereihe. Die Desoxybilansäure kann auch durch Reduktion der Bilansäure gewonnen werden (siehe S. 196).
 **) Siehe S. 186 Anmerkung.

von Natriumdesoxycholat in Lösung gebracht¹⁾. Über die Synthese der gepaarten Desoxycholsäure mit den natürlichen Paarlingen Glykokoll und Taurin siehe unter Glykodesoxycholsäure und Taurodesoxycholsäure (S. 183).

Salze: Das Natriumsalz ist in heißem Alkohol schwer löslich²⁾.

Krystall-Eisessigverbindung der Desoxycholsäure siehe S. 184.

Anhydrid der Desoxycholsäure, $C_{48}H_{78}O_7$: Durch mehrstündiges Erhitzen von Desoxycholsäure im Vakuum auf 200—210°. Reinigung durch öfteres Auskochen des fein gepulverten Harzes und mehrtägiges Extrahieren mit Alkohol im Soxhlet. Schmelzp. 275—280° unter Schäumen. Verseifung mit Äthylat liefert Desoxycholat. Gibt bei Destillation in guter Ausbeute β -Choladiensäure³⁾.

Diformyl-Desoxycholsäure $C_{26}H_{40}O_6$: Durch Behandeln von Desoxycholsäure mit 95proz. Ameisensäure in der Wärme. Aus Alkohol farblose Prismen. Schmelzp. 193°. In den meisten Lösungsmitteln leichter löslich als Desoxycholsäure, so in Benzol, Essigester, Azeton, Chloroform. Schwieriger in Alkohol, Eisessig und Äther. Durch Verseifung mit alkoholischem Kali wird Desoxycholsäure zurückgebildet⁴⁾.

Acetyl-Desoxycholsäure $C_{26}H_{42}O_5$. Man erhält sie, wenn man bei der Reinigung der Desoxycholsäure durch Krystallisation aus Eisessig längeres Kochen vermeidet. Zur Isolierung wird der Eisessig verdampft und der Rückstand in Äther aufgenommen. Aus Äther Blättchen, die Krystalläther enthalten, Schmelzp. 115° unter Aufschäumen. Aus sehr wenig Alkohol Krystalle vom Schmelzpunkt 95° (Aufschäumen), sie schmelzen scharf bei 161—162° zum zweiten Male. Leichter löslich in den üblichen Lösungsmitteln als Desoxycholsäure⁵⁾.

Das Bariumsalz ist auch in Wasser schwer löslich. Es fällt direkt in Flocken aus, während Bariumdesoxycholat im Anfang stets schmierig herauskommt⁶⁾.

Desoxycholsäureäthylester $(C_{26}H_{44}O_4)$. Aus Nadeln zusammengesetzte kugelige Aggregate vom Schmelzp. 81° aus Ligroin. $[\alpha]_D^{20}$ (in Alkohol, Konz. 2,0336%) = +49,66°. In Wasser unlöslich, in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich.

Desoxycholsäurehydrazid⁷⁾ $C_{23}H_{39}O_2C = O(NH \cdot NH_2)$. Aus Essigester farblose Nadeln vom Schmelzp. 208°.

Desoxycholsäureazid⁷⁾.

Glykodesoxycholsäure $C_{25}H_{39}O_2CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ und

Taurodesoxycholsäure $C_{33}H_{59}O_2CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ sind amidartige Kuppelungsprodukte der Desoxycholsäure mit Glykokoll bzw. Taurin. Sie wurden von Heinrich Wieland und Hedwig Stender⁸⁾ synthetisch dargestellt. Desoxycholsäure wurde über den Ester in das Hydrazid verwandelt, dieses mit Nitrit in das Azid, und das Azid darauf unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff in alkalischer Lösung mit Glykokoll und Taurin kombiniert. Die synthetisch hergestellten freien Glyko- und Taurodesoxycholsäuren bilden im Gegensatz zu den natürlichen mit Stearinsäure keine löslichen Additionsverbindungen, d. h. es entstehen keine Choleinsäuren. Dagegen besitzen ihre Alkalisalze die gleiche lösende Wirkung wie die Desoxycholate.

Glykodesoxycholsäure⁸⁾. Krystallisiert mit 1 Mol. Wasser in farblosen Nadeln aus Alkohol + Äther + Wasser. Das Krystallwasser entweicht vollständig bei längerem Erhitzen auf 150° im Vakuum. Schmelzp. 187—188° unter schwachem Schäumen. $[\alpha]_D^{20}$ (in Alkohol, Konz. 2,389%) = +48,70°. Leicht löslich in Alkohol, schwerlöslich in Äther und Wasser. Schmeckt bitter. Nach der Spaltung mit 5proz. Natronlauge scheidet sich reine Desoxycholsäure ab.

Siehe auch unter Glykocholsäure (S. 183).

Taurodesoxycholsäure⁸⁾. Schmelzpunkt nicht scharf. Bei 175° beginnende Erweichung, um 200° undeutliches Schmelzen unter Blasenbildung. Aus wenig absolutem Alkohol farblose, prismatische, zu Rosetten vereinigte Nadeln. Unrein etwas hygroskopisch. Die reine Säure ist in Alkohol ziemlich schwer, in Wasser leicht löslich, in Äther und Essigester fast unlöslich. Schmeckt intensiv bitter. $[\alpha]_D^{20}$ (Wasser, Konz. 1,997%) = +33,04°. Beim Kochen mit Alkohol zuweilen Auftreten einer isomeren, amorphen Form.

¹⁾ Heinrich Wieland u. H. Sorge, Zeitschr. f. physiol. Chemie **97**, 1 [1916].

²⁾ Heinrich Wieland, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 309 [1919].

³⁾ Heinrich Wieland u. E. Boersch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **110**, 147 [1920].

⁴⁾ Heinrich Wieland u. E. Boersch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **110**, 151 [1920].

⁵⁾ Heinrich Wieland u. P. Weyland, Zeitschr. f. physiol. Chemie **110**, 151 [1920].

⁶⁾ Heinrich Wieland u. Hedwig Stender, Zeitschr. f. physiol. Chemie **97**, 17 [1916].

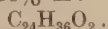
⁷⁾ Heinrich Wieland, Zeitschr. f. physiol. Chemie **106**, 185 [1919].

⁸⁾ Heinrich Wieland u. Hedwig Stender, Zeitschr. f. physiol. Chemie **106**, 181 [1919].

β -Choladiensäure (früher β -Choladiencarbonsäure¹⁾ genannt).

Mol.-Gewicht 356,41.

Zusammensetzung: 80,89% C, 10,11% H.



Darstellung: Durch trockene Destillation der Desoxycholsäure. Rasches Erhitzen liefert neben β -Choladiensäure eine prachtvoll krystallisierte isomere Verbindung (Schmelzp. 215 bis 217°¹⁾).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Ligroin, Nadeln vom Schmelzp. 132 bis 133°, Sintern ab 127°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther. Umkrystallisierbar auch aus wenig heißem Alkohol. Ungesättigt gegen KMnO_4 . Wird durch katalytische Reduktion mittels Palladiumschwarz in Cholsäure übergeführt. Die Liebermannsche Farbreaktion mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure verläuft über Rot, Braun nach Olivgrün. Dabei tritt grüne Fluorescenz auf, wie auch mit konz. Schwefelsäure allein. Die Isomerie mit der aus der Cholsäure erhaltenen Choladiensäure ist jedenfalls auf die verschiedene Lage der Doppelbindungen zurückzuführen¹⁾.

Salze: Die Alkalisalze und das Bariumsalz sind in Wasser schwer löslich.

Dehydrodesoxycholsäure, α -Cholandionsäure (Bd. III, S. 329)

(s. auch S. 204).



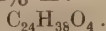
Darstellung: Aus Desoxycholsäure oder aus Choleinsäure in Eisessig mit Chromsäure²⁾. Aus Oxyketocholansäure in Eisessig mit Chromsäure³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Äther in breiten Blättern, läßt sich auch aus wenig 70proz. Aceton oder aus wenig unverdünntem Alkohol umkrystallisieren. Zerrissene, unregelmäßige, glänzende Blättchen (aus wenig Alkohol). Bis 182° beginnende Erweichung. Schmelzpunkt 188—189°. $[\alpha]_D^{20}$ (Konz. 1,987%) = +92,09°²⁾. Bei der Reduktion nach Clemmensen wird eine der beiden Ketongruppen der Dehydrodesoxycholsäure durch die Methylengruppe ersetzt, es entsteht eine Ketonensäure, die α -Ketoncholsäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_3$. Unter bestimmten Bedingungen konnte bei dieser Reduktion eine Alkoholketonsäure, die Oxyketocholansäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$, als Zwischenprodukt festgehalten werden³⁾.

Oxyketocholansäure (s. auch S. 204).

Mol.-Gewicht 390,42.

Zusammensetzung 73,84% C, 9,74% H.



Darstellung: Durch Verseifung ihres unter bestimmten Reduktionsbedingungen aus Dehydrodesoxycholsäure erhaltenen Äthylesters³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiche glänzende Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 161°. Aus Äther Nadeln, die zu Garben zusammengelegt sind. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Wird durch Chromsäure in Eisessig zur Dehydrodesoxycholsäure oxydiert³⁾.

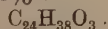
Salze: Das Natriumsalz bildet lange, glänzende Nadeln³⁾.

Ester: Der Äthylester, $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_4$, ist in wenig eiskaltem Äther schwerlöslich (der entsprechende α -Ketocholeinsäureester ist löslich). Umkrystallisierbar aus Äther oder Alkohol. Derbe, glänzende Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 133°³⁾.

 α -Ketocholeinsäure.

Mol.-Gewicht 374,42.

Zusammensetzung 76,95% C, 10,23% H.



Darstellung: Durch Verseifung des Äthylesters mit Natrium in alkoholischer Lösung und Zersetzung des entstandenen Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure.

¹⁾ Heinrich Wieland u. H. Sorge, Zeitschr. f. physiol. Chemie **98**, 59 [1916].

²⁾ Heinrich Wieland u. Hedwig Stender, Zeitschr. f. physiol. Chemie **97**, 18 [1916].

³⁾ Heinrich Wieland u. E. Boersch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **106**, 199 [1919].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Breite, farblose Blätter aus Alkohol oder Eisessig. In den organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther, ziemlich leicht löslich. Schmelzp. 183° . Gibt mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure Farbreaktion (Gelb-Orange-Rot mit grüner Fluoreszenz¹). Liefert durch Oxydation mit Salpetersäure eine Tricarbonsäure ($C_{24}H_{38}O_6$ ²). Die α -Ketochoholsäure ist isomer mit der Dehydrolithocholsäure³).

Salze: Die Alkalisalze sind in Wasser ziemlich schwer löslich, das Natriumsalz krystallisiert in langen, glänzenden Nadeln schon in der Hitze aus¹).

Ester: Äthylester $C_{26}H_{42}O_3$. 15 g Dehydrodesoxycholsäure werden in 180 ccm Alkohol und 150 ccm konz. Salzsäure mit 125 g amalgamiertem Zink 16 Stunden lang gekocht und am zweiten Tag mit weiteren 50 ccm Salzsäure versetzt. Die wässrig alkoholische Lösung wird abgegossen, das zurückgebliebene Zink ausgeäthert, die Ätherlösung mit dem gleichfalls in Äther aufgenommenen öligen Reaktionsprodukt vereinigt, mit Soda entsäuert, getrocknet und eingedampft. Ausbeute 11,4 g Ester¹). Aus der doppelten Menge Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 95° . Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Tricarbonsäure aus α -Ketochoholsäure.

Mol.-Gewicht 422,42.

Zusammensetzung: 68,20% C, 9,07% H.



Darstellung: Durch Oxydation von α -Ketochoholsäure mit Salpetersäure²).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Eisessig spitze Nadeln, warzenförmig angeordnet; ihnen fehlen die schönen Endflächen der Lithobilansäure, die mit der Säure isomer ist. Schmelzp. 261° unter Schäumen, bräunt sich von ca. 200° ab. Liefert im Hochvakuum ein Anhydrid, die Brenzsäure $C_{24}H_{36}O_5$ ²).

Brenzsäure $C_{24}H_{36}O_5$.

Darstellung: Durch Hochvakuumdestillation der Tricarbonsäure ($C_{24}H_{38}O_6$ aus α -Ketochoholsäure).

Physikalische und chemische Eigenschaften: In Benzol und Ligroin unlöslich, in Äther und Eisessig leicht löslich. Aus Eisessig lanzettförmige Blättchen, in Rosetten angeordnet. Schmelzp. 173 – 174° . Aus alkalischer Lösung läßt sich durch Salzsäure die Muttersäure zurückgewinnen. Anhydridecharakter²).

Desoxybilansäure (s. auch S. 205)

(früher Cholansäure³) genannt. Bd. III, S. 329, Bd. VIII, S. 499).



Als leicht zugängliches Material zum Abbau des Gallensäuremoleküls sehr geeignet.

Darstellung: Durch Oxydation von Desoxycholsäure mittels rauchender Salpetersäure. 94 g zweimal aus Eisessig umkrystallisierter Desoxycholsäure („Eisessigcholsäure“) werden im Verlauf von 30 Minuten in kleinen Anteilen unter kräftigem Umschütteln in 350 ccm gelber rauchender Salpetersäure (D 1,52) eingetragen. Die Innentemperatur soll möglichst 32° betragen. Nach weiteren 15 Minuten gießt man in das Reaktionsgemisch langsam 650 ccm Wasser, wobei sich schon in der Hitze das Produkt krystallinisch ausscheidet. Nach dem Erkalten Absaugen und Waschen mit Wasser. Ausbeute 74–80 g = ca. 90% der Theorie. Die Mutterlaugen liefern fast reine Isodesoxybilansäure. Die rohe Desoxybilansäure ist nach Umkrystallisieren aus der 25fachen Menge kochendem Eisessigs rein⁴).

¹) Heinrich Wieland u. E. Boersch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **106**, 190 [1919].

²) Heinrich Wieland u. P. Weyland, Zeitschr. f. physiol. Chemie **110**, 141 [1920].

³) Die Bezeichnung „Cholansäure“ findet sich auch in den Arbeiten: W. Borsche u. Emmy Rosenkranz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 342 [1919]; Martin Schenck, Zeitschr. f. physiol. Chemie **104**, 284 [1919], die Bezeichnung „ α -Ketochoholantrissäure“ bei W. Borsche, „Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren“ aus den Nachr. von der K. Gesellsch. d. Wissenschaften zu Göttingen, math.-physik. Klasse 1920.

⁴) Heinrich Wieland u. A. Kulenkampff, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 300 [1919].

Borsche²⁾ erhielt Desoxybiliansäure (von ihm noch Cholansäure genannt) durch Kochen von Biliansäure mit amalgamiertem Zink und rauchender Salzsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 293—295° (Wieland¹⁾), 296° unter lebhafter Gasentwicklung nach vorherigem Sintern (Borsche²⁾). Feine Nadeln aus Alkohol + Wasser; aus Eisessig derbe, kleine, zu Rosetten vereinigte Prismen³⁾. $[\alpha]_D^{25}$ (in Alkohol, Konz. 1,2988%) = +93,7°. Die Löslichkeit in Eisessig ist in der Hitze 1 : 27, in der Kälte etwa 1 : 100. So gut wie unlöslich in kaltem Wasser (1 : 23 000), in heißem Wasser auch kaum löslich (1 : 4150). Trennung von der Isodesoxybiliansäure läßt sich mit Alkohol durchführen, Isosäure ist in Alkohol leicht löslich. Spaltet im Hochvakuum $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ab und gibt eine Brenzsäure $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_4$ (s. d.)⁴⁾. Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Cholidansäure⁵⁾.

Salze: $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_7\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, prächtig kristallisiert, wird erhalten durch Kochen der mit Bariumchlorid versetzten ammoniakalischen Lösung der Desoxybiliansäure¹⁾.

Ester: Saurer Äthylester. Schmelzp. 127—128°¹⁾.

Oxim $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{NO}_7$. Die Desoxybiliansäure reagiert nur schwer mit Hydroxylamin. Das Oxim zersetzt sich bei 185—187° bereits vollständig, beginnende Zersetzung bei 160°. Wird durch 90proz. Schwefelsäure umgelagert zum Isoxim der Desoxybiliansäure (Schenck bezeichnet die Desoxybiliansäure noch als Cholansäure⁴⁾).

Isoxim $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{NO}_7$. Nadeln aus Wasser. Schäumt auf unter Braunfärbung bei etwa 273—275°, schwaches Sintern bereits bei 250—255°. Die siedende Lösung des Isoxims in 25proz. Salzsäure bleibt beim Abkühlen vollständig klar, die des Oxims dagegen liefert schwerlösliche Desoxybiliansäure⁴⁾. Wird durch 25proz. Salzsäure aufgespalten zur entsprechenden

Aminocarbonsäure $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NO}_8$ ⁴⁾ (von Schenck als Cholansäureaminocarbonsäure bezeichnet). Feine Blättchen aus Wasser. Schmilzt unter Aufschäumen bei 194—195°, erstarrt dann wieder zu einer weißen, schaumigen Masse und schmilzt abermals bei 274—275° unter Braunfärbung.

Brenzdesoxybiliansäure (s. auch S. 205).

Mol.-Gewicht 374,39.

Zusammensetzung: 73,79% C, 9,09% H.



Darstellung: Durch Hochvakuumdestillation von Desoxybiliansäure. Das Destillationsprodukt wird mit wenig Chloroform herausgelöst⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus siedendem Alkohol glänzende Blättchen. Schmelzp. 197—198°. Enthält exsiccator trocken 1 Mol. Wasser. $[\alpha]_D^{25}$ (in abs. Alkohol, Konz. 2,5388%) = +178,3°. In Wasser fast unlöslich, sehr schwer in Äther, leichter in Alkohol und Eisessig in der Hitze. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat eine Diketodicarbonsäure $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_6$. Brenzdesoxybiliansäure ist nach Wieland eine Diketomonocarbonsäure⁵⁾. Deutung der Isomerie mit Brenzisodesoxybiliansäure⁶⁾.

Salze: Bariumsalz. Breite zugespitzte Blätter, aus heißem Wasser umkristallisierbar⁵⁾.

Methylester: Schmelzp. 147°⁵⁾.

Säure $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_6$ (nach Wieland eine Diketodicarbonsäure)⁵⁾.

Mol.-Gewicht 406,39.

Zusammensetzung: 68,00% C, 8,37% H.

Darstellung: Durch Oxydation von Brenzdesoxybiliansäure mit Permanganat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blätter aus Alkohol. Schmelzp. 216°, bei 240° beginnende Zersetzung. Ist im Aussehen der Brenzdesoxybiliansäure ähnlich, aber bedeutend leichter löslich. $[\alpha]_D^{25}$ (in Alkohol, Konz. 3,955%) = +181,35°.

¹⁾ Heinrich Wieland u. A. Kulenkampff, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 300 [1919].

²⁾ W. Borsche u. Emmy Rosenkranz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 344 [1919].

³⁾ Heinrich Wieland, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 318 [1919].

⁴⁾ M. Schenck, Zeitschr. f. physiol. Chemie **104**, 284 [1919].

⁵⁾ Heinrich Wieland u. A. Kulenkampff, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 302 [1919].

⁶⁾ Heinrich Wieland u. A. Kulenkampff, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 316 [1919].

Iso-desoxybiliansäure

(früher Iso-cholansäure¹⁾, Bd. III, S. 329, genannt).



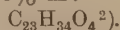
Darstellung: Bildet ein Nebenprodukt bei der Darstellung der Desoxybiliansäure (siehe diese) durch Oxydation von Desoxycholsäure mittels rauchender Salpetersäure²⁾. Borsche*) erhielt sie durch Kochen von Isobiliansäure mit amalgamiertem Zink und rauchender Salzsäure in Eisessig.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 247—248²⁾. Feine Nadeln aus verdünntem Alkohol oder Essigsäure, die bei etwa 234° erweichen und um 240° schmelzen *). Spaltet bei der Destillation im Hochvakuum $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ab und geht in eine Säure $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_4$, die Brenzisodesoxybiliansäure über²⁾. Über die Deutung der Isomerie von Desoxybiliansäure und Isodesoxybiliansäure³⁾.

Brenz-isodesoxybiliansäure.

Mol.-Gewicht 374,39.

Zusammensetzung: 73,79% C, 9,09% H.



Darstellung: Durch Hochvakuumdestillation der Isodesoxybiliansäure (siehe oben²⁾).

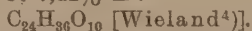
Physikalische und chemische Eigenschaften: Gleicht der isomeren Brenzdesoxybiliansäure im Aussehen außerordentlich, krystallisiert ebenfalls in glänzenden Blättern. Löslichkeit erheblich größer. Umkrystallisierbar aus 50 proz. Essigsäure oder Alkohol. Schmelzp. 216 bis 217°. Sublimiert im Hochvakuum. Oxydation mit KMnO_4 verläuft viel weniger glatt, als bei der isomeren Säure²⁾.

Salze: Das Bariumsalz bildet feine Nadeln, aus heißem Wasser umkrystallisierbar.

Choloidansäure (Bd. III, S. 326).

Mol.-Gewicht 484,41.

Zusammensetzung: 59,50% C, 7,44% H.



Abbauprodukt der Desoxycholsäure, nicht der Cholsäure, denn reine Cholsäure liefert nach Wieland⁴⁾ bei der Oxydation mit Salpetersäure keine Choloidansäure; sie kann auch nicht aus Biliansäure gewonnen werden.

Darstellung: Aus Desoxycholsäure⁴⁾: In 500 ccm Salpetersäure (D 1,4) trägt man in ziemlich schneller Folge 50 g aus Eisessig umkrystallisierte Desoxycholsäure ein. Die Reaktion wird auf dem Wasserbad beendet. Nach 3 Stunden wird $\frac{1}{2}$ l heißes Wasser zugegossen. Man läßt erkalten, saugt ab und wäscht mit Wasser. Umkrystallisieren aus Eisessig und Eisessig + Wasser.

Aus Desoxybiliansäure⁴⁾: 20 g sehr fein gepulverte Desoxybiliansäure werden unter häufigem Umschütteln mit 150 ccm Salpetersäure (D 1,4) auf lebhaft siedendem Wasserbad erhitzt. Man gießt in den entstandenen Brei 200 ccm heißes Wasser, läßt erkalten, saugt ab und wäscht mit Wasser. Eine Probe des Rohproduktes muß in der 500fachen Menge siedenden Wassers vollständig löslich sein.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Breite Nadeln aus Eisessig, nicht ganz rein. Feine Nadelchen aus Wasser, absolut rein. $[\alpha]_D^{25}$ (in Alkohol, Konz. 1,493%) = +40,19°. Bei 290° Sinterung, bei 306° hellbraune Schmelze unter Gasentwicklung. Auf Quecksilber schmilzt die Säure bei 314°. Löslich in Wasser von 100° zu 1 : 450, in Wasser von 15° zu 1 : 5000. Löslichkeit in Äther gering, größer in heißem Alkohol (in kaltem etwa 1,5 : 100). Spaltet im Hochvakuum $\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ab und liefert Brenzcholoidansäure, $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_6$ ⁴⁾.

¹⁾ Auch so genannt bei *W. Borsche u. Emmy Rosenkranz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 342 [1919]. Borsche nennt sie gelegentlich auch „Iso- α -ketochocholsäure“.

²⁾ Heinrich Wieland u. A. Kulenkampff, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 299 [1919].

³⁾ Heinrich Wieland u. A. Kulenkampff, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 314 [1919].

⁴⁾ Heinrich Wieland, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 306 [1919].

Ester: Choloidansäurediäthylester $C_{28}H_{44}O_{10}$. Schmelzp. 252—253^o).

Choloidansäurepentamethylester $C_{29}H_{46}O_{10}$. Für den Nachweis der Säure besonders geeignet. Durch Umsetzung des neutralen Silbersalzes mit Jodmethyl erhalten. Aus Gasolin große matte, federförmige Krystallaggregate. Schmelzp. 89—90°. $[\alpha]_D^{25}$ (in Alkohol, Konz. 0,98%) = +50,5°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln¹⁾.

Brenzcholoidansäure (s. auch S. 205).

Mol.-Gewicht 404,38.

Zusammensetzung: 68,30% C, 8,00% H.

$C_{23}H_{32}O_8$ [Wieland¹⁾].

Darstellung: Durch Hochvakuumdestillation der Choloidansäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dimorph, aus Essigester voluminöse, verfilzte seidenweiche Nadeln (stabile Form), manchmal auch breite glänzende Tafeln, die beim Stehen unter der Lösung allmählich in die stabile Form übergehen. Schmelzp. 222°, Erweichen ab 215°. $[\alpha]_D^{25}$ (in Alkohol, Konz. 0,1305%) = +52,16°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, ziemlich löslich in Essigester, schwer löslich in Äther, sehr schwer in Benzin, kaum in Wasser. Die Brenzcholoidansäure ist nach Wieland das Säureanhydrid einer Ketotricarbonsäure $C_{23}H_{34}O_7$ (siehe unten)¹⁾. Das Bariumsalz ist in Wasser löslich¹⁾.

Ketotricarbonsäure $C_{23}H_{34}O_7$.

Mol.-Gewicht 422,40.

Zusammensetzung: 65,36% C, 8,11% H.

Darstellung: Aus Brenzcholoidansäure durch Verseifen mit Lauge.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Voluminöse Nadeln aus Alkohol + wenig Wasser. Schmelzp. 263° unter schwacher Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, schwer in siedendem Essigester und Äther, merklich in Wasser¹⁾.

Pseudocholoidansäure.

Mol.-Gewicht 440,37.

Zusammensetzung: 60,00% C, 7,27% H.

$C_{22}H_{32}O_9$ [Wieland¹⁾].

Darstellung: Aus den Mutterlaugen von der Darstellung der Choloidansäure aus Desoxybilansäure. Man engt die Salpetersäurelauge ein, vertreibt die Salpetersäure durch mehrmaliges Eindampfen mit Wasser. Pseudocholoidansäure krystallisiert beim Erkalten der wässrigen Lösung aus. Zweimaliges Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser liefert reine Säure¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange Nadeln, häufig zu Ballen vereinigt. Gegen 282° schwache Sinterung, ab 285° Gelbfärbung, bei 301° lebhafte Zersetzung. $[\alpha]_D^{25}$ (in Alkohol, Konz. 1,514%) = +9,78°. In Alkohol und Eisessig leicht löslich. Unlöslich in Äther. Umkrystallisierbar aus verdünnter Essigsäure. Löslichkeit in Wasser: bei 100° 1 : 88, bei 16° 1 : 600. Vierbasische Ketosäure¹⁾.

Tetramethylester $C_{26}N_{40}O_9$. Aus Silbersalz und Methyljodid. Warzen oder lange federartig geordnete Nadeln aus Ligroin. Schmelzp. 132°. In den organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther, leicht löslich¹⁾.

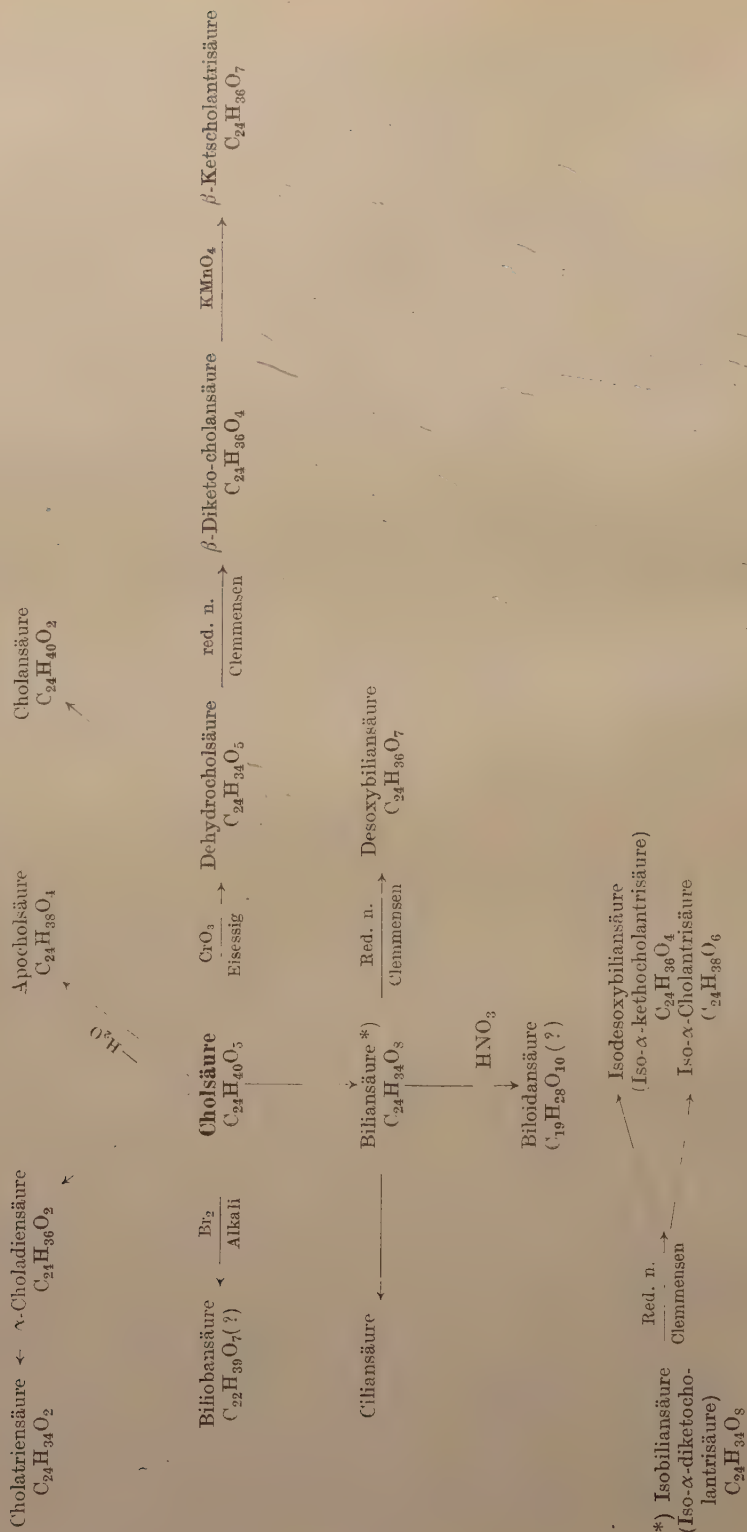
Cholsäure-Reihe (s. auch S. 209).

Cholsäure, Trioxycholansäure [früher Cholalsäure, auch Trioxycholan-carbonsäure genannt] (Bd. III, S. 315; Bd. VIII, S. 495).

$C_{24}H_{40}O_6$.

¹⁾ Heinrich Wieland, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 306 [1919].

Cholsäurereihe (s. auch S. 208).



Darstellung: Langhelds Methode liefert nach Wieland¹⁾ keine absolut reine Cholsäure. Prüfung auf Reinheit¹⁾.

Physiologische Eigenschaften: Schließt nach allem in ihrer Wirkung auf das Froschherz pharmakologisch eng an die Saponine an. Hohe Dosen verursachen augenblicklichen Herzstillstand, der durch Auswaschen bis zu einem gewissen Grade wieder rückgängig gemacht werden kann. Einspritzung in den Lymphsack ruft keine schwere Vergiftung hervor²⁾. Ein Acidylderivat der Cholsäure vereinigt in sich die gallentreibende Wirkung der Cholsäure mit den antineuralgischen Eigenschaften der Salicylsäure³⁾. Auch die Metallsalze der Cholsäure finden pharmazeutische Verwendung⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Liefert keine, den Choleinsäuren (S. 184) analogen Verbindungen⁵⁾. Verliert schon gegen $200^{\circ} \frac{1}{2}$ Mol. Wasser und liefert mit einem zweiten Molekül Säure Cholsäureanhydrid und ein saures dimolekulares Anhydrid, die Cholylcholsäure, ein sog. Dyslysin. Hierbei hat sich eine alkoholische Hydroxylgruppe mit der Carboxylgruppe des zweiten Moleküls verestert. Die Schmelze enthält 95% an sauren Anhydriden und 5% an Cholsäureanhydrid. Erhitzt man die Schmelze im Vakuum weiter, so destillieren die ungesättigten Säuren⁶⁾. Konz. Salzsäure wirkt wasserabspaltend, es entsteht in der Hauptsache ein Gemisch ungesättigter Säuren: sog. Dyslysine wurden auf diesem Wege — entgegen den Angaben von Strecker⁷⁾ — von Wieland und Boersch⁶⁾ nicht erhalten. Boedecker erhielt beim Erhitzen mit wasserabspaltenden Mitteln saurer Natur ein Gemisch ungesättigter Gallensäuren, das zu ca. 70% aus Apocholsäure (siehe diese) besteht⁸⁾. Durch Einwirkung von Brom auf eine stark alkalische Cholsäurelösung entsteht eine geringe Menge einer Säure, von Pringsheim⁹⁾ als Biliobansäure bezeichnet. Die Lifschützfarbreaktion (mit Benzoylsuperoxyd + Schwefelsäure) läßt sich auch für Cholsäure oder Galle verwenden¹⁰⁾. Über die Reaktionsprodukte bei Hammarstens Salzsäurereaktion⁶⁾. Bei Wiederholung des Mylius-schen Fäulnisversuches mit reiner Cholsäure haben Wieland und Sorge keine Desoxycholsäure isolieren können⁶⁾. Konstitutionsformel für Cholsäure¹¹⁾.

Salze: Lithium-, Nickel-, Kobalt-, Kupfersalz¹²⁾.

Cholsäureanhydrid $C_{48}H_{80}O_8$. Durch Erhitzen von Cholsäure im Wasserstrahlpumpenvakuum auf $200-210^{\circ}$. Klein krystallinisches farbloses Pulver vom Schmelzp. $320-323^{\circ}$ unter Aufschäumen. In den üblichen organischen Lösungsmitteln auch in der Hitze sehr schwer löslich. Liefert im Vakuum destilliert Cholatriensäure⁶⁾.

Triacetylcholsäure $C_{30}H_{46}O_8$. Durch Sättigung einer Lösung von 10 g Cholsäure in 100 ccm Eisessig mit HCl-Gas bei 20° . Nach 12 Stunden gießt man in 750 ccm Wasser. Der flockige Niederschlag liefert aus Essigester umkrystallisiert reine Triacetylcholsäure. Farblose Nadelchen vom Schmelzp. $257^{\circ}6)$.

Apocholsäure (Dioxycholsäure).

Mol.-Gewicht 390,42.

Zusammensetzung: 73,79% C, 9,82% H.

$C_{24}H_{38}O_4$ [Boedecker⁸⁾].

Darstellung: Durch Wasserabspaltung aus Cholsäure mit verdünnter Schwefelsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure, Chlorzink u. a. m. Das Reaktionsgemisch ist durch Äther trennbar. Der in Äther lösliche Anteil besteht vermutlich aus (noch nicht untersuchten) stärker ungesättigten Gallensäuren, der in Äther schwer lösliche Anteil aus unveränderter Cholsäure und

¹⁾ Heinrich Wieland, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 322 [1919].

²⁾ Hermann Wieland u. Thomas Hildenbrand, Arch. f. exper. Pathologie u. Pharmakologie, Bd. **85**, 199 [1919].

³⁾ Siehe Chem. Centralbl. **1919**, IV, 738.

⁴⁾ R. Werner, Pharm. Zentralhalle **56**, 591 [1915] (Chem. Centralbl. **1916**, I, 205). Siehe auch: Chem. Centralbl. **1914**, I, 1717; **1915**, II, 215; **1915**, II, 508, 1124; **1919**, IV, 738.

⁵⁾ Heinrich Wieland u. H. Sorge, Zeitschr. f. physiol. Chemie **97**, 8 [1916].

⁶⁾ Heinrich Wieland u. E. Boersch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **110**, 143 [1920].

⁷⁾ Strecker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **67**, 27 [1848].

⁸⁾ Fr. Boedecker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 1852 [1920].

⁹⁾ Pringsheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 1324 [1915].

¹⁰⁾ Lifschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1459 [1914].

¹¹⁾ W. Borsche, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 1357 [1919].

¹²⁾ Siehe Chem. Centralbl. **1914**, I, 1717 (Knoll & Co.); **1915**, II, 215; **1916**, I, 205.

Apocholsäure. Die Cholsäure ist in der doppelten Menge kaltem absoluten Alkohol unlöslich, die Apocholsäure löst sich¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 173—174°. $[\alpha]_D^{20}$ (1,544 g Substanz in 50 ccm Alkohol) = +49,87°. Fast unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol, schwer löslich in Essigester, Methylacetat und Aceton, spielend löslich in Methyl- und Äthylalkohol. Schwach bitter. Ungesättigt, Permanganat in sodaalkalischer Lösung wird sogleich entfärbt. Brom wird unter Bildung eines Dibromids addiert. Pettenkofer'sche Reaktion positiv. Mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure tritt die gleiche Farbenscheinung ein wie bei Desoxycholsäure, nur in verstärktem Maße. Zeigt große Ähnlichkeit mit Desoxycholsäure (ist selbst vielleicht ungesättigte Desoxycholsäure?). Sie ist nach Boedecker eine einfach ungesättigte Gallensäure mit zwei Hydroxylen. Hydrierung ist noch nicht gelungen. Gibt mit Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Äthern, Ketonen, Aldehyden und Estern eigentümliche Additionsverbindungen, die im allgemeinen das gleiche, den Choleinsäuren (S. 184) eigentümliche Bindungsverhältnis aufweisen¹⁾.

Salze: Alkalisalze in Wasser spielend löslich. Calcium-, Strontium- und Bariumchlorid fallen hieraus pflasterartige Massen. Das Magnesiumsalz ist dagegen sehr charakteristisch (feine Nadeln aus wässrigem Methylalkohol, unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Methylalkohol¹⁾). Das Silbersalz ist ein feinkörniges, schweres weißes Pulver¹⁾.

Methylalkoholverbindung des Methylesters $C_{24}H_{37}O_4(CH_3)$, $CH_3 \cdot OH$. Durch Einleiten von HCl-Gas in die methylalkoholische Lösung der Säure. Dicke, lange Prismen aus Methylalkohol. Schmelzp. 83—84°, Sintern bei 75°. Die Alkoholverbindung verliert leicht den Methylalkohol und gibt den

Methylester $C_{24}H_{37}O_4(CH_3)$ vom Schmelzp. 88—90° (nach kurz vorhergehendem Sintern). Durch Umkrystallisieren des Esters aus 75proz. Essigsäure erhält man $C_{24}H_{37}O_4(CH_3) + CH_3 \cdot COOH$. Große Prismen vom Schmelzp. 87—88°. Sintern bei 85°¹⁾.

Von Additionsverbindungen wurden hergestellt:

Eisessigapocholsäure $C_{24}H_{38}O_4 + C_2H_4O_2$. Kleine Prismen aus Eisessig oder 75proz. Essigsäure, schwerlöslich in Äther, Aceton, Benzol, mäßig in Eisessig, leicht in Methyl- und Äthylalkohol. Kein charakteristischer Schmelzpunkt.

Buttersäureapocholsäure $(C_{24}H_{38}O_4)_4 + C_4H_8O_2$. Nadelchen. Schmelzp. unscharf bei 170° nach vorhergehendem Sintern.

Palmitin-apocholsäure $(C_{24}H_{38}O_4)_8 + C_{16}H_{32}O_2$. Feine Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 184—185°. $[\alpha]_D^{20}$ (0,4286 g Substanz in 20 ccm absolutem Alkohol) = +43,7°.

Stearin-apocholsäure. Feine Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 185—186°.

Benzolverbindung. Nadelchen vom Schmelzp. 174—175°.

Xylolverbindung $(C_{24}H_{38}O_4)_2 + C_8H_{10}$. Langgestreckte, sechseckige Tafeln. Schmelzpunkt 171 bis 172° nach vorhergehendem Sintern.

Naphtalinverbindung $(C_{24}H_{38}O_4)_2 + C_{10}H_8$. Feine Nadelchen. Schmelzp. 173—174°. $[\alpha]_D^{20}$ (0,5899 g Substanz in 20 ccm absolutem Alkohol) = +41,20°.

Äthylalkoholverbindung. Schön krystallisierend in feinen Nadeln. Wenig beständig, verliert den Alkohol schnell an der Luft.

Benzaldehydverbindung. Nadeln vom Schmelzp. 156°, luftbeständig und geruchlos.

Campherverbindung $C_{24}H_{38}O_4 + C_{10}H_{16}O$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 179—180°, Sintern bei 177°. $[\alpha]_D^{20}$ (0,5868 g Substanz in 20 ccm absolutem Alkohol) = +43,80°.

Dehydrocholsäure (Bd. III, S. 323; Bd. VIII, S. 498, s. auch S. 211).



Physikalische und chemische Eigenschaften: Mylius²⁾ nahm an, daß von den drei Carbonylgruppen der Dehydrocholsäure zwei Aldehydgruppen angehörten. Nach Schenck³⁾ sind sie ringförmig gebundene Ketogruppen. Diese Annahme wird durch Wieland⁴⁾ und Borsche⁵⁾ bestätigt. Eine Carbonylgruppe ist besonders reaktionsfähig⁵⁾. Bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure entstehen je nach den Versuchsbedingungen eine

¹⁾ Fr. Boedecker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 1852 [1920].

²⁾ Mylius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1985 [1887].

³⁾ Martin Schenck, Zeitschr. f. physiol. Chemie **89**, 360 [1914].

⁴⁾ Heinrich Wieland u. E. Boersch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **106**, 191 [1919].

⁵⁾ W. Borsche, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 1353 [1919].

Säure $C_{24}H_{36}O_4$ (von Borsche als Desoxydehydrocholsäure¹⁾ oder β -Dehydro[desoxycholsäure]²⁾, von Wieland als Dehydroisodesoxycholsäure oder β Diketocholansäure bezeichnet) oder eine Säure $C_{24}H_{40}O_2$, die Cholansäure (S. 185).

Derivate: Trioxim $C_{24}H_{34}O_2(N \cdot OH)_3$. Wird durch 90proz. Schwefelsäure in das Isotrioxim umgelagert.

Isotrioxim. Mikroskopische Krystalle. Bei 187° Zersetzung unter Braunfärbung, Aufschäumen bei ca. 210°. Leicht löslich in Alkohol (Gegensatz zum normalen Oxim). Umkrystallisierbar aus stark verdünntem Alkohol (20 Teile Alkohol, 80 Teile Wasser) oder reinem Wasser. Die gekochte salzsaure Lösung bleibt beim Abkühlen klar, während die Lösung des normalen Trioxims die in Salzsäure schwer lösliche Dehydrocholsäure abscheidet³⁾.

Norm. Methylester $C_{25}H_{36}O_5$. Seidenglänzende Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp. 241—242°. Spielend leicht löslich in Chloroform, leicht in warmen Benzol, mäßig leicht in Chloroform, leicht in warmen Benzol, mäßig leicht in Aceton, schwer in Methylalkohol und Eisessig, noch schwerer in Äther und Schwefelkohlenstoff, gar nicht in Ligroin. Unzersetzt destillierbar unter 15 mm Druck bei 350—360°¹⁾.

Trioxim des norm. Methylesters $C_{25}H_{39}O_5N_3$. Flimmernde Blättchen aus Methylalkohol. Schmelzp. 265—266°¹⁾.

Triacetylverbindung des [Dehydrocholsäure]-methylester-Trioxims $H_3C \cdot O_2C \cdot C_{20}H_{33} (> C = NO \cdot CO \cdot CH_3)_3$. Leicht zerreibliches Pulver, das beim Erhitzen ohne scharfen Schmelzp. von etwa 60° an allmählich flüssig wird⁴⁾.

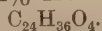
[Dehydrocholsäure]-methylester-Dimethylacetal $C_{27}H_{42}O_6$. Abweichend vom gewöhnlichen Methylester leicht in warmen Methylalkohol und warmem Eisessig, auch etwas leichter in Aceton und Äther löslich. Lange, farblose Nadeln. Schmelzp. 142—143° (aus verdünntem Methylalkohol). Liefert bei der Destillation bei 15 mm unter Alkoholabspaltung einen

Enoläther. Siedepunkt bei 16 mm 333—334°. Farblose Blättchen aus Chloroform + Äther. Schmelzp. 173—174°. Gibt mit Hydroxylamin in essigsaurer Lösung [Dehydrocholsäure]-methylester-Trioxim. Addiert in Chloroformlösung Brom augenblicklich⁴⁾.

β -Diketocholansäure⁵⁾ (auch Desoxy-dehydrocholsäure²⁾, Dehydroiso-desoxycholsäure⁴⁾, β -Dehydro-desoxycholsäure⁴⁾ genannt).

Mol.-Gewicht 388,41.

Zusammensetzung: 74,18% C, 9,34% H.



Darstellung: Durch Reduktion der Dehydrocholsäure nach Clemmensen mit Zinkamalgam und Salzsäure⁴⁾ oder durch Verseifung des Äthylesters (siehe unten)⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus Essigsäure oder Alkohol vom Schmelzp. 176°⁴⁾, 177° (schwache Sinterung von 174° ab)⁵⁾. Wird durch $KMnO_4$ zu einer Säure $C_{24}H_{36}O_7$, von Borsche zuerst als Pseudocholansäure²⁾, später als β -Cholanontrisäure (S. 200) bezeichnet. β -Diketocholansäure ist isomer mit der Dehydrodesoxycholsäure, die auch als α -Diketocholansäure bezeichnet wird (S. 191). Krystallisiert unter Umständen mit 1 Mol. Wasser:

Wasserhaltige Form der Säure $C_{24}H_{38}O_5$. Dünne, stark lichtbrechende Tafeln, oft fächerartig verwachsen. Schmelzp. 115°⁴⁾.

Äthylester $C_{26}H_{40}O_4$. 15 g Dehydrocholsäure werden in 250 ccm Alkohol mit 125 g aktiviertem Zink und 150 ccm Salzsäure sechs Stunden gekocht. Der nach zwölfstündigem Stehen abgeschiedene Krystallbrei, der Ester der Dehydroisodesoxycholsäure, wird aus Alkohol umkrystallisiert⁵⁾. Nadeln vom Schmelzpunkt 152—153°⁴⁾. Auch aus Eisessig oder Äther umkrystallisierbar⁵⁾.

Dioxim des Äthylesters $C_{26}H_{42}O_4N_2$. Kaum löslich in Alkohol, leicht löslich in heißem Eisessig, aus dem es durch Wasser in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen gefällt wird. Schmelzp. 242° unter Bräunung und Gasentwicklung⁴⁾.

¹⁾ W. Borsche, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 1353 [1919].

²⁾ W. Borsche, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 342 [1919].

³⁾ Martin Schenck, Zeitschr. f. physiol. Chemie **89**, 360 [1914].

⁴⁾ W. Borsche, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 1359 [1919].

⁵⁾ Heinrich Wieland u. E. Boersch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **106**, 194 [1919].

β -Ketochohan-trisäure¹⁾ (auch Pseudochohansäure²⁾ genannt).

Darstellung: Durch Oxydation von β -Diketochohansäure („Desoxydehydrochohansäure“) mit kalter KMnO_4 -Lösung. Reinigung über den Ester³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine weiße Nadelchen aus heißer Essigsäure bei vorsichtigem Verdünnen mit Wasser. Schmelzp. $263\text{--}264^\circ$ unter Gasentwicklung^{1) 2)}. Oxydation mit HNO_3 lieferte eine bisher noch nicht näher untersuchte Säure vom Schmelzp. $274\text{--}275^\circ$ ¹⁾. Reduktion zur β -Cholantrisäure ist bisher nicht geglückt¹⁾. Wird bei der Destillation im Hochvakuum zum Teil anhydriert, zum Teil tiefergehend verändert¹⁾. Sie ist eine Ketotricarbonsäure, liefert daher ein Monoxim und einen neutralen Trimethylester¹⁾.

Derivate: Monomethylester¹⁾ $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_7$. Schmelzp. 247° . Wird erhalten aus der Säure beim Erwärmen mit Methylalkohol und Schwefelsäure. Er ähnelt in seinen Eigenschaften sehr dem

Monoäthylester $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_7$, der ebenfalls durch Erwärmen der Säure mit Äthylalkohol und Schwefelsäure erhalten wird. Nadeln aus Äthylalkohol, Schmelzp. 249° . Spaltet im Hochvakuum Wasser ab und liefert ein Anhydrid¹⁾.

Trimethylester $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_7$. Wird erhalten, wenn man den Monomethylester in Aceton löst und mit einem Überschuß von ätherischer Diazomethanlösung einen halben Tag sich selbst überläßt. Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp. 136° . Sehr leicht löslich in heißem Methylalkohol¹⁾.

Oxim $\text{C}_{20}\text{H}_{33}(\text{CO}_2\text{H})_3 (> \text{C} = \text{NOH})$. Wasserhelle Kryställchen aus alkoholischer Lösung + Wasser. Zersetzung bei 227° . Wird durch 90proz. Schwefelsäure in eine in Alkohol fast unlösliche, in Eisessig lösliche isomere Verbindung (Zersetzung bei $273\text{--}274^\circ$) umgelagert¹⁾.

Biliansäure (α -Diketochohantrisäure [Borsche¹⁾])
(Bd. III. S. 324; Bd. VIII, S. 499, s. auch S. 212).

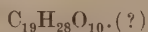


Darstellung: Reinigung der Biliansäure über das Dioxim³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wird durch konz. Salpetersäure in eine Säure $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$ übergeführt, die von Schenck⁴⁾ Biloidansäure genannt wurde (siehe unten). Die Biloidansäure ist mit Letsches Säure identisch³⁾. Die Reduktion der Biliansäure zur Desoxybiliansäure (früher Chohansäure genannt) ist Borsche geglückt⁵⁾.

Derivate: Iso-Dioxim $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_8$. Mikroskopische Nadeln aus Wasser, bräunen sich bei ca. 250° und schäumen bei ca. 258° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in 96proz. Alkohol. Die erhitzte salzsaure Lösung des Isodioxims bleibt beim Abkühlen klar, die Lösung des Dioxims scheidet Biliansäure aus⁶⁾. Das Isodioxim wird durch 20proz. Salzsäure zur entsprechenden

Aminocarbonsäure aufgespalten. Nadeln aus heißem Wasser. Zersetzung unter Braunfärbung bei $228\text{--}230^\circ$. Enthält vier Carboxylgruppen⁷⁾.

Biloidansäure [Schenck⁴⁾]⁸⁾ (s. auch S. 209).

Die Säure ist identisch mit der Letscheschen Säure⁴⁾ (Bd. III, S. 326).

Darstellung: Durch Oxydation von Biliansäure mit konz. Salpetersäure. 2 g fein gepulverte Biliansäure wird in 14 ccm konz. Salpetersäure (D. 1,4) auf dem siedenden Wasser-

¹⁾ W. Borsche, „Untersuch. über d. Konstitution d. Gallensäuren“ aus den Nachr. von der K. Gesellsch. d. Wissenschaften zu Göttingen, math.-physik. Klasse 1920.

²⁾ W. Borsche, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 343 [1919].

³⁾ M. Schenck, Zeitschr. f. physiol. Chemie **112**, 40 [1920].

⁴⁾ M. Schenck, Zeitschr. f. physiol. Chemie **110**, 167 [1920].

⁵⁾ W. Borsche, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 342 [1919].

⁶⁾ M. Schenck, Zeitschr. f. physiol. Chemie **89**, 360 [1914].

⁷⁾ M. Schenck, Zeitschr. f. physiol. Chem. **104**, 284 [1919].

⁸⁾ M. Schenck, Zeitschr. f. physiol. Chemie **112**, 38 [1920].

bad im Verlauf von 2 Minuten eingetragen. Nach etwa einstündigem Erwärmen scheidet sich eine weiße Masse aus. Nach im ganzen vierstündigem Erwärmen wird mit 10 cem Wasser versetzt und auf einige Stunden an einen kühlen Ort beiseitegestellt. Das reinweiße Reaktionsprodukt wird aus möglichst wenig heißem Wasser umkrystallisiert¹⁾ oder aus 30 proz. Essigsäure²⁾ ³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Wasser mikroskopische, eigentümlich dreieckig-rundliche Formen. Zersetzung bei 226—228°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, viel schwerer in kaltem. In Alkohol ziemlich leicht löslich; in Äther ist die Löslichkeit sehr gering. $[\alpha]_D$ (0,2205 g Substanz in 25 cem 96 proz. Alkohol) = ca. +14°¹⁾. Über die Art der Entstehung der Biloidansäure (Pentacarbonsäure) aus der Biliansäure (Diketricarbonsäure) lassen sich zurzeit nähere Angaben noch nicht machen²⁾.

Neutraler Pentamethylester $C_{24}H_{38}O_{10}$. Aus dem Silbersalz der Säure mit Jodmethyl. Löslich in Äther. Aus Petroläther feine Nadelchen. Schmelzp. 88—90°, kurz vorher Sintern.

Isobiliansäure⁴⁾ (Bd. III, S. 324, s. auch S. 212).



Physikalische und chemische Eigenschaften: Wird von Salpetersäure lebhaft angegriffen²⁾. Borsche reduzierte Isobiliansäure nach Clemmensen zu

Isodesoxybiliansäure⁵⁾ (von Borsche Isocholansäure⁵⁾, auch Iso- α -ketochohantrisäure *) genannt), $C_{24}H_{36}O_4$, und zu

Iso- α -cholan-trisäure.

Mol.-Gewicht 422,42.

Zusammensetzung: 68,21% C, 9,06% H.



Darstellung: Aus Isobiliansäure durch Reduktion nach Clemmensen. 2 g Isobiliansäure in 30 cem Eisessig werden mit 75 cem rauchender Salzsäure versetzt. Die Mischung wird auf 20 g Zinkdrehspäne gegossen, die vorher mit 40 cem einer 2,5 proz. Sublimatlösung amalgamiert waren, und 8 Stunden gekocht. Die Säure (weiße Flocken) werden in Sodalösung aufgenommen und zu weiterer Reinigung mit methylalkoholischer Salzsäure verestert*).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Essigsäure farblose Nadelchen vom Schmelzp. 261° (Zersetzung)*).

Trimethylester $C_{27}H_{44}O_6$. Aus Methylalkohol glänzende, farblose Blättchen. Schmelzp. 103—104°*).

Biliobansäure



Darstellung: Durch Oxydation von Cholsäure in alkalischer Lösung mit Brom⁶⁾. 10 g Cholsäure werden in einem Gemisch von 650 cem Wasser und 100 cem 43 proz. Kalilauge gelöst, dann 20 cem Brom eingetragen und die Lösung eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Vom bromhaltigen Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat mit Bisulfit und Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und ohne Rücksicht auf die Trübung im Ätherextraktionsapparat mehrere Stunden ausgezogen. Aus der eingeengten Ätherlösung scheidet sich die Säure krystallinisch ab. Zur Krystallisation kann auch Essigester verwandt werden. Ausbeute 0,7 g.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus 50 proz. Alkohol oder Aceton. Zersetzung bei 285° (unkorrigiert) bei raschem Erhitzen. Ziemlich schwer löslich in Äther.

¹⁾ M. Schenck, Zeitschr. f. physiol. Chemie **110**, 167 [1920].

²⁾ M. Schenck, Zeitschr. f. physiol. Chemie **112**, 38, [1920].

³⁾ Heinrich Wieland, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 322 [1919].

⁴⁾ Borsche nennt sie gelegentlich auch Iso- α -diketochohantrisäure. *W. Borsche, „Untersuchungen über d. Konstitution der Gallensäuren“, aus den Nachr. von d. K. Gesellsch. d. Wissenschaften zu Göttingen, math.-physik. Klasse 1920.

⁵⁾ W. Borsche, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 343 [1919].

⁶⁾ Pringsheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 1324 [1915].

nicht unlöslich in Wasser. Unlöslich in Benzol, Petroläther und Ligroin. Pettenkofer'sche Probe negativ. Mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin konnten bisher keine Kondensationsprodukte gewonnen werden. Optisch aktiv. $[\alpha]_D^{20}$ (norm. Natronlauge) = +22,42°. Stellt nach Pringsheim ein Abbauprodukt der Cholsäure dar. Die Analysen sprechen für eine Säure C_{22} .

Ciliansäure (Bd. III, S. 325; Bd. VIII, S. 499).

Die Frage der Zusammensetzung der „ziemlich rätselhaften“¹⁾ Ciliansäure ist noch nicht endgültig gelöst. Nach Schenck's²⁾ Ansicht ist sie eine Diketotetracarbonsäure. Bisher konnte aber nur eine CO-Gruppe durch Oximierung festgelegt werden³⁾ 2). Das Oxim hat bisher nicht in kristallisierter Form erhalten werden können, auch das Semicarbazon ist noch nicht näher untersucht²⁾. Die Entstehungsweise der Ciliansäure aus Biliansäure ist vielleicht folgendermaßen zu deuten²⁾:



Das Oxim des Ciliansäuremethylesters ist amorph³⁾.

Nachtrag⁴⁾.

Wieland⁵⁾ ist es gelungen, einen dritten Ring, wahrscheinlich ebenfalls einen Sechsering, aufzusprengen. Mit der Erschließung dieses Ringes (Formeln siehe S. 203) sind im ganzen 13 Kohlenstoffatome festgelegt, mit der Seitenkette deren 18. Damit ist von den 24 Kohlenstoffatomen des Gallensäuremoleküls nur ein kleiner Rest von 6 Kohlenstoffatomen übriggeblieben, über deren Natur freilich vorerst keinerlei experimentelle Anhaltspunkte vorhanden sind.

Über die Zusammensetzung der vielumstrittenen Boloidansäure ist endgültig Klarheit geschaffen worden. In ihr sind — entgegen den bisherigen Annahmen — noch 23 Kohlenstoffatome des Gallensäuremoleküls vorhanden (Formeln siehe S. 208)⁶⁾.

Auch die konstitutionellen Zusammenhänge der drei spezifischen Gallensäuren, Lithocholsäure-Desoxycholsäure-Cholsäure, sind vollständig aufgeklärt und experimentell festgelegt worden (S. 208).

Borsche⁷⁾ ist es neuerdings gelungen, die Lithocholsäure, die aus der Rindergalle bis jetzt nur in ganz geringer Ausbeute isoliert werden konnte, aus Reduktodehydrocholsäure, einer verhältnismäßig leicht zugänglichen Säure der Cholsäurereihe, zu gewinnen.

Cholansäure $C_{24}H_{40}O_2$ (S. 185).

Bildung: Durch Reduktion der Reduktodehydrocholsäure nach Clemmensen oder durch Erhitzen des Trisemicarbazons der Dehydrocholsäure mit alkoholischer Natriumäthylatlösung im Bombenrohr auf 200°⁷⁾.

¹⁾ W. Borsche, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 1358 [1919].

²⁾ M. Schenck, Zeitschr. f. physiol. Chemie **107**, 152 [1919].

³⁾ M. Schenck, Zeitschr. f. physiol. Chemie **110**, 167 [1920].

⁴⁾ Die Herausgabe des 10. Bandes des Biochemischen Handlexikons hat sich verzögert. Durch den Nachtrag ist die Literatur über Gallensäuren bis Ende Juni 1922 berücksichtigt.

Der Herausgeber.

⁵⁾ Heinrich Wieland u. W. Schulenburg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **114**, 167 [1921].

⁶⁾ Heinrich Wieland u. O. Schlichting, Zeitschr. f. physiol. Chemie **119**, 76 [1922].

⁷⁾ W. Borsche u. F. Hallwass, F. Hallwass, Dissertation, Göttingen 1922.

Cholansäurechlorid $C_{24}H_{39}OCl$. Aus Cholansäure und Phosphortrichlorid. Schmelzpunkt des Rohproduktes 132° . Geht an der Luft leicht in Cholansäure über.

Cholansäureamid $C_{24}H_{41}ON$. Aus der ätherischen Lösung des Chlorids durch trockenes Ammoniakgas. Derbe Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzpunkt 188° .

Lithocholsäure-Reihe (S. 186).

Lithocholsäure $C_{24}H_{40}O_3$ (S. 186).

Darstellung: Aus Reduktodehydrocholsäure-Disemicarbazon (0,5 g) durch 8stündiges Erhitzen mit 8 cem 12 proz. alkoholischer Natriumäthylatlösung im Bombenrohr auf $180-190^{\circ}$. Der mit Wasser herausgelöste Inhalt von drei Bombenrohren wird vereinigt, der Alkohol abgedampft und die Lösung, wenn nötig, auf 50 cem eingengt. Beim Erkalten schwer absaugbarer Niederschlag verfilzter, mikroskopischer Nadelchen. Filtrerrückstand wird in 100 cem Natronlauge suspendiert, die Säure durch verdünnte Salzsäure in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Der Äther wird verdampft, der Rückstand aus kochendem Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 0,2 g Säure¹⁾. Schmelzpunkt $185-186^{\circ}$, $[\alpha]_D^{19}$ (in abs. Alkohol, Konz. 1,528% = + $32,72^{\circ}$).

Lithocholsäure-methylester, aus der Säure durch ätherische Diazomethanlösung. Aus Methylalkohol lange Nadeln, Schmelzpunkt 130° .

Dehydrolithocholsäure $C_{24}H_{38}O_3$ (S. 187).

Dehydrolithocholsäure-methylester, aus Methylalkohol farblose Blättchen, Schmelzpunkt 117° .

Dehydrolithocholsäure-methylester-oxim, aus Methylalkohol lange Nadeln, Schmelzpunkt 148° .

Lithobiliansäure $C_{24}H_{38}O_6$ (S. 187).

Darstellung: Aus Biliansäuresemicarbazon oder aus Desoxybiliansäuresemicarbazon durch Erhitzen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung im Bombenrohr¹⁾.

Trimethylester, aus der methylalkoholischen Lösung der Säure durch Diazomethanlösung. Aus Methylalkohol lange Nadeln. Schmelzpunkt 112° .

Isolithobiliansäure, Iso- α -cholan-trisäure (S. 201).

Mol.-Gewicht: 422,42.

Zusammensetzung: 68,21% C, 9,06% H.



Darstellung: Aus Isobiliansäure-disemicarbazon durch Erhitzen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung im Bombenrohr¹⁾.

Desoxycholsäure-Reihe (S. 188).

α -Dehydrodesoxycholsäure $C_{24}H_{36}O_4$ (S. 191).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wird durch Natriumamalgam zu Oxyketo-cholansäure $C_{24}H_{38}O_4$ reduziert. Liefert mit p-Cyan-o-nitrophenylhydrazin ein

Kondensationsprodukt $C_{21}H_{35} \cdot CO(C : N \cdot NH \cdot C_6H_3 \cdot CN \cdot NO_2) \cdot COOH$. Löslich in warmem Eisessig und Nitrobenzol, unlöslich in Äther, Benzol und Alkohol. Bei 270° Zersetzung¹⁾.

Oxyketocholansäure $C_{24}H_{38}O_4$ (S. 191).

Darstellung: Durch Reduktion von α -Dehydrodesoxycholsäure mit Natriumamalgam¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die von Borsche und Hallwass aus 20 proz. Essigsäure erhaltenen Nadeln sintern stark bei 107° unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser. Der

¹⁾ W. Borsche u. F. Hallwass, F. Hallwass, Dissertation, Göttingen 1922.

Schmelzpunkt der getrockneten Säure liegt unscharf zwischen 155—160°. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Säure ebenfalls mit 1 Mol. Wasser. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung die α -Dehydrodesoxycholsäure zurück¹⁾.

Desoxybiliansäure $C_{24}H_{36}O_7$ (S. 192).

Semicarbazon $C_{25}H_{38}O_7N_2$. Weißer Niederschlag, unlöslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol, Eisessig und Natronlauge. Bei 215—220° Zersetzung. Liefert mit alkoholischer Natriumäthylatlösung im Bombenrohr erhitzt Lithobiliansäure (S. 204)¹⁾.

Brenzdesoxybiliansäure $C_{23}H_{34}O_4$ (S. 193).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Liefert bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure neben einer zweiten schön krystallisierten Säure, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, Nor-Solanellsäure²⁾.

Brenzcholidansäure $C_{23}H_{32}O_6$ (S. 195).

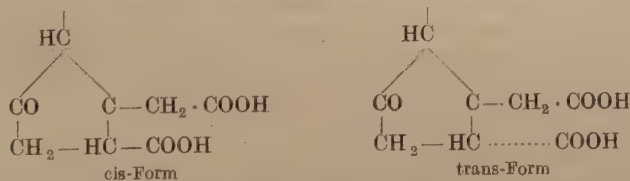
Darstellung: Man kann auf die Hochvakuumdestillation verzichten, da längeres Erhitzen der Cholidansäure (S. 194) schon zum Ziele führt.

10—15 g Cholidansäure werden im Metallbad auf die Schmelztemperatur (300°) erhitzt, dann erniedrigt man zur Mäßigung der stürmischen Zersetzung auf 250° und läßt hiernach langsam wieder auf 300° steigen. Nach 1—1½ Stunden unterbricht man, gießt die heiße Schmelze in eine Porzellanschale aus, pulvert, läßt einen Tag unter Äther stehen und krystallisiert schließlich aus Essigester um. Ausbeute 75—80%²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: $[\alpha]_D^{13}$ (in Alkohol, Konz. 1%, 2-dm-Rohr) = + 55,8°. Liefert bei Öffnung des Anhydridsystems durch Alkali zwei isomere Ketotricarbonsäuren²⁾.

α - und β -Ketotricarbonsäure $C_{23}H_{34}O_7$ (S. 195).

Neben der auf S. 195 aufgeführten α -Säure existiert noch eine isomere β -Säure. Die Isomerie der beiden Säuren kann nach Wieland²⁾ nur eine räumliche sein, bedingt durch die gegenseitige Lagerung der beiden Gruppen $—CH_2 \cdot COOH$ und $COOH$ diesseits oder jenseits der Ebene des Ketocyclopentanringes:



Die α -Säure dreht rechts, die β -Säure dreht links.

Darstellung der α -Säure: Man erhält sie zu zwei Dritteln aus der Brenzsäure, wenn man deren Aufspaltung mit einem kleinen Überschuß von Alkali in der Kälte vornimmt. In der Hitze werden α - und β -Säure in etwa gleicher Menge gebildet.

38 g Brenzcholidansäure (Schmelzp. 222°) werden, anfangs unter Eiskühlung, in 850 cem $n/4$ -Kalilauge aufgelöst. Nach halbstündigem Stehen wird die gegen Phenolphthalein alkalisch reagierende Lösung im Filtrierstutzen unter tüchtigem Rühren mit verdünnter Salzsäure eben kongosauer gemacht. Der Niederschlag bleibt 6 Stunden stehen; er ist dann krystallinisch geworden und läßt sich leicht absaugen. Er wird nun im Exsiccator über konz. Schwefelsäure und festem Ätzkali scharf getrocknet, dann gepulvert und einige Stunden unter 250 cem trockenen Äthers gesetzt, der die β -Säure vollständig herauslöst. Nach dem Absaugen, Nachwaschen mit Äther und Trocknen werden 18—20 g an schneeweiß, fast reiner α -Säure er-

¹⁾ W. Borsche u. F. Hallwass, F. Hallwass, Dissertation, Göttingen 1922.

²⁾ Heinrich Wieland u. W. Schulenburg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **114**, 167 [1921].

halten¹⁾. Zur weiteren Reinigung wird sie aus Essigester oder Äther durch Extraktion aus einer Hülse umkrystallisiert²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: $[\alpha]_D^{25}$ (in Alkohol, Konz. 1,216%) = + 90,62°. Im Hochvakuum destilliert (bei 312—315° Badtemperatur) liefert sie in glatter Weise Brenzcholidansäure. Die Oxydation mit KMnO_4 liefert Prosolanellsäure $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_9$.

Darstellung der isomeren β -Säure: Aus der Ätherlösung, mit der die α -Säure extrahiert wurde (siehe oben) durch fraktioniertes Ausschütteln mit $\frac{1}{4}$ -Lauge (im ganzen etwa 250 ccm) und Aufarbeiten der farblosen Laugenportionen unter besonderen Vorsichtsmaßregeln. Die so erhaltene Säure stellt das **Hydrat der β -Säure** dar. Um die wasserfreie β -Säure zu erhalten, löst man das im Hochvakuum (80—100°) von Wasser befreite Präparat in der achtfachen Menge absoluten Äthers und setzt dieser Lösung tropfenweise Gasolin zu. Etwaige Verunreinigungen werden so ausgefällt. Die nach dem Stehen wasserhell gewordene Lösung läßt man in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem, kurzem, offenen Chlorcalciumrohr einige Tage stehen, so daß durch Verdunsten des Äthers die Konzentration des Gasolins langsam wächst. Dabei kommt die Säure in harten Krystallwarzen allmählich heraus¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Spielend löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Benzol und Petroläther. Krystallisiert aus wässriger Lösung mit 1 Mol. Wasser, das sehr fest gebunden ist und erst bei 80—100° im Hochvakuum abgegeben wird. Prächtige farblose Blättchen, die nach dem Trocknen im Exsiccator schon bei 110—115° unter starkem Aufschäumen (Wasserverlust) schmelzen. Von Permanganat wird sie im Gegensatz zur α -Säure in der Kälte sehr langsam angegriffen. Rauchende Salpetersäure oxydiert viel weniger als bei der α -Säure, führt auch nicht zur Solanellsäure, sondern zu einem Gemisch nicht entwirrter Oxydationsprodukte. Der Schmelzpunkt der wasserfreien β -Säure liegt nicht ganz scharf bei 180—185°.

$[\alpha]_D^{19}$ (in Alkohol, Konz. 1%, 2-dm-Rohr) = — 56,3°. Auch von der β -Säure führt die Brenzreaktion glatt wieder zur Brenzcholidansäure zurück.

Prosolanellsäure.

Mol.-Gewicht: 454,39.

Zusammensetzung: 60,79% C, 7,49% H.

$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_9$ [Wieland¹⁾].

Sie ist nach Wieland eine Ketotetracarbonsäure.

Darstellung: Aus der α -Ketotricarbonsäure $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_7$ durch Oxydation in alkalischer Lösung mit Permanganat bei Zimmertemperatur.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert sehr träge, verschmiert beim Digerieren mit Äther. Schöne, zu Kugeln geballte, glänzende Nadelchen aus verdünnter Essigsäure bei nicht völliger Sättigung der heißen Lösung. Schmelzp. 220° unter schwachem Blasenreiben. $[\alpha]_D^{16}$ (in Alkohol, Konz. 1%, 2-dm-Rohr) = + 75,5°. Bei der Destillation im Hochvakuum geht sie unter Abspaltung von einem Molekül CO_2 und 2 Mol. Wasser in eine ungesättigte Säure $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5$, die Brenz-Prosolanellsäure, über. Oxydation mit HNO_3 liefert Solanellsäure (s. unten).

Salze. Gibt man zu der alkoholischen Lösung der Säure zwei Äquivalente alkoholischen Kalis, so fällt das amorphe, **zweifach saure Kaliumsalz** vollständig aus; weiterer Zusatz von Alkali bringt das saure Salz wieder in Lösung.

Die **Bariumsalze** sind in Wasser löslich.

Brenz-Prosolanellsäure.

Mol.-Gewicht: 374,35.

Zusammensetzung: 70,58% C, 8,02% H.

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5$ [Wieland¹⁾]

Sie ist nach Wieland eine ungesättigte Lactonsäure, die außerdem noch eine Ketogruppe enthält.

Darstellung: Durch Hochvakuumdestillation der Prosolanellsäure. Das hellgelbe spröde Harz geht beim Stehen unter wenig Äther in Lösung, nach einiger Zeit krystallisiert die Brenz-

¹⁾ Heinrich Wieland u. W. Schulenburg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **114**, 167 [1921].

²⁾ Heinrich Wieland, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 328 [1919].

Prosolanellsäure in glänzenden, zentrisch gruppierten Prismen aus. Sie wird aus Eisessig, unter Anspritzen mit wenig Wasser, umkrystallisiert¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Groß farblose Prismen vom Schmelzpunkt 172°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, beträchtlich in Äther, kaum in Wasser. In Gegensatz zu den gesättigten Ketocarbonsäuren (Brenzolanellsäure, Diketodicarbonsäure $C_{23}H_{24}O_6$, Brenzcholidansäure) entfärbt diese Brenzsäure in Eisessig Permanganat fast augenblicklich. Durch überschüssiges Alkali wandelt sich die Säure in der Hitze um in eine gesättigte zweibasische, offene

Diketodicarbonsäure,

in welcher der in der Brenz-Prosolanellsäure enthaltene Lactonring aufgespalten ist.

Mol.-Gewicht: 392,37.

Zusammensetzung: 67,35% C, 8,16% H.

$C_{22}H_{32}O_6$ [Wieland¹⁾].

Darstellung: Die aus dem Natriumsalz durch Ansäuern mit Salzsäure in Freiheit gesetzte Säure wird in Äther aufgenommen und die Ätherlösung der langsamen Verdunstung an der Luft überlassen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Große farblose Tafeln aus Äther. Schmelzpunkt 173°. Bei 225° beginnt sie, Wasser abzuspalten, wobei sich wohl die ungesättigte Lactonsäure zurückbildet. Erheblich löslich in Äther. Im Gegensatz zur Lactonsäure ist die aufgespaltene Säure in Eisessiglösung gegen Permanganat beständig.

Neutrales Natriumsalz. Durch Kochen der etwa 5 proz. alkoholischen Lösung der Brenz-Prosolanellsäure mit einem Überschuß von Natriumalkoholat (4 Mol.) am Rückflußkühler. Es krystallisiert nach kurzer Zeit in schönen, kreuzweise übereinanderliegenden Nadeln aus. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde läßt man erkalten, saugt ab und wäscht mit Alkohol und Äther.

Solanellsäure.²⁾

Mol.-Gewicht: 502,39.

Zusammensetzung: 54,98% C, 6,77% H.

$C_{23}H_{34}O_{12}$ [Wieland¹⁾].

Darstellung: Durch Oxydation von Prosolanellsäure mit rauchender Salpetersäure oder durch Oxydation der α -Ketotricarbonsäure aus Brenzcholidansäure (S. 205) mit rauchender Salpetersäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, wenig löslich in kaltem Wasser. Aus Wasser krystallisiert sie in schönen, schneeweißen Rosetten, die scheinbar aus glitzernden Nadelchen zusammengesetzt sind. Schmelzpunkt 202—203° unter lebhaftem Aufschäumen. Im Mikroskop stellt sich die Säure in Form sehr charakteristischer, teils trigonaler, teils hexagonaler Blättchen dar. $[\alpha]_D^{25}$ (in Alkohol, Konz. 1%, 2-dm-Rohr) = + 35,1°. Die Titration der Säure in wässriger Lösung mit $\frac{1}{10}N$ -Alkali liefert infolge hydrolytischer Spaltung zu hohe Werte. Die Titration in alkoholischer Lösung liefert normale Werte. Verliert bei der thermischen Zersetzung CO_2 und H_2O und geht dabei zu mehr als 50% in eine gut charakterisierte Brenzsäure von der Zusammensetzung $C_{22}H_{32}O_9$, die Brenz-Solanellsäure, über.

Brenz-Solanellsäure.

Mol.-Gewicht: 440,37.

Zusammensetzung: 60,00% C, 7,28% H.

$C_{22}H_{32}O_9$ [Wieland¹⁾].

Sie ist nach Wieland eine vierbasische Ketosäure.

Darstellung: Durch Hitzezersetzung der Solanellsäure im Vakuum bei 270° (Temp. des Metallbades). Die Schmelze wird mit dem achtfachen Volumen Essigester ausgekocht, wobei das Harz in Lösung geht und die Säure sich allmählich krystallinisch ausscheidet.

¹⁾ Heinrich Wieland u. W. Schulenburg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **114**, 167 [1921].

²⁾ Solanellsäure (solus anellus), da die Säure nur noch einen intakten Ring des ursprünglichen Gallensäureskeletts enthält.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sehr schwer löslich in Essigester, Eisessig und Alkohol. Umkrystallisierbar aus verdünntem Eisessig, am besten aus verdünntem Alkohol. Harte, sphärisch begrenzte, wetzsteinförmige Krystalle (aus Alkohol), die traubenförmig aneinanderhängen. Der Schmelzpunkt liegt, nicht ganz scharf, bei 272°. In Wasser ist die Säure auch in der Hitze schwer löslich, in der Kälte so gut wie unlöslich. Aus alkalischer Lösung wird die Säure durch Ansäuern unverändert wiedergewonnen; die Brenzsolanellsäure ist also kein Säureanhydrid. Bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure entsteht in glatter Weise eine sechsbasische Säure $C_{22}H_{32}O_{12}$, die Nor-Solanellsäure.

Nor-Solanellsäure.

Mol.-Gewicht: 488,37.

Zusammensetzung: 54,10% C, 6,56% H.

$C_{22}H_{32}O_{12}$ [Wieland¹⁾].

Darstellung: Durch Oxydation der Brenz-Solanellsäure mit rauchender Salpetersäure oder durch Oxydation der Brenzdesoxybiliansäure mit rauchender Salpetersäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schöne glänzende Nadeln aus 50 proz. Essigsäure (im Mikroskop regelmäßige, langgestreckte, flache Prismen). Schmelzpunkt 228—229° unter lebhaftem Aufschäumen, schon einige Grad vorher erweichend. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt weitgehende Zersetzung.

$[\alpha]_D^{18}$ (in Alkohol, Konz. 1%, 2-dm-Rohr) = + 9,9°.

Cholsäure-Reihe (S. 195).

Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Angabe Panzers²⁾, daß bei energischer Oxydation der Cholsäure mit Salpetersäure (D. 1,4) Bernsteinsäure und α -Methylglutarsäure entstehen, wird von Wieland³⁾ bestätigt.

Biloidansäure, Letschesche Säure (S. 200).

Mol.-Gewicht: 502,39.

Zusammensetzung: 54,98% C, 6,57% H.

$C_{23}H_{34}O_{12}$ [Wieland³⁾].

Letsche⁴⁾, der Entdecker dieser Säure, erteilte ihr die Formel $C_{19}H_{28}O_{10}$, die später von Schenck⁵⁾ bestätigt wurde. Borsche⁶⁾ stellte für sie die Formel $C_{18}H_{26}O_{10}$ auf. Nach Wieland³⁾ ist sie eine sechsbasische Säure von der Zusammensetzung $C_{23}H_{34}O_{12}$.

Darstellung: Aus Biliansäure (S. 200). Wieland³⁾ krystallisiert das Rohprodukt zuerst aus Wasser und dann aus 60 proz. Essigsäure um.

Aus Cholsäure³⁾: 20 g alkoholfreie Cholsäure, die zweckmäßig über den Ester gereinigt ist⁷⁾, wird in 120 cm rauchende Salpetersäure (D. 1,52) in ziemlich rascher Folge unter lebhaftem Umschütteln eingetragen. Durch Kühlung wird die Temperatur auf 40—45° gehalten. Nachdem alle Cholsäure eingetragen und die erste heftige Reaktion vorbei ist, nach etwa 10 Minuten, wird die Lösung bis zum Aufhören der NO_2 -Entwicklung auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, gewöhnlich 4—5 Stunden lang. Schon nach 1—2 Stunden beginnt die Biloidansäure sich abzuscheiden. Nach beendeter Reaktion werden langsam 100 cm Wasser zugegeben, dann läßt man 12 Stunden lang stehen, saugt ab und wäscht mit Wasser aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende, zentimeterlange Prismen vom Zersetzungspunkte 228°.

¹⁾ Heinrich Wieland u. W. Schulenburg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **114**, 190 [1921].

²⁾ Panzer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **60**, 376 [1909].

³⁾ Heinrich Wieland u. O. Schlichting, Zeitschr. f. physiol. Chemie **119**, 76 [1922].

⁴⁾ E. Letsche, Zeitschr. f. physiol. Chemie **61**, 215 [1909].

⁵⁾ M. Schenck, Zeitschr. f. physiol. Chemie **110**, 167 [1920].

⁶⁾ W. Borsche, O. Weickert und R. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 3177 [1921].

⁷⁾ Heinrich Wieland u. O. Schlichting, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 322 [1919].

$[\alpha]_D^{18}$ (0,2628 g Sz. in 28,4 ccm 95proz. Alkohol, 2 dm) = + 11,28°. Die Säure ist äußerst schwer verbrennlich. Die Analyse gelingt nur mit Bleichromat im Sauerstoffstrom¹⁾.

Hydrat der Biloidansäure $C_{23}H_{34}O_{12} + 2 H_2O$. Aus Monoäthylester bei energischer Verseifung oder aus Biloidansäure bei 6stündigem Kochen mit der 50fachen Menge Wasser. Nach dem Eindampfen auf $\frac{1}{3}$ des Volumens krystallisiert die Verbindung nach dem Erkalten in schönen flächenreichen Krystallen langsam aus. Schmelzpunkt etwa 145° unter Aufschäumen und Wasserverlust, wird dann wieder fest, schmilzt endgültig bei 230–231° unter Zersetzung.

$[\alpha]_D^{15}$ (0,223 g Sz. in 22,3 ccm Alkohol, 2-dm-Rohr) = + 19,55°. Die krystallwasserfreie Säure ist nicht identisch mit Biloidansäure, liefert beim Übergießen mit Wasser ihr Hydrat zurück. Die Hydratsäure verliert ihr Hydratwasser bei dreistündigem Erhitzen auf 115° im Vakuum. Bei weiterem Erhitzen wird unter Anhydridbildung ein weiteres Molekül Wasser abgespalten. Über die Deutung der — wahrscheinlich räumlichen — Isomerie mit Biloidansäure siehe bei Wieland¹⁾.

Neutraler Hexamethylester $C_{29}H_{46}O_{12}$. Identisch mit dem an anderer Stelle genannten neutralen Pentamethylester. Aus Petroläther große glänzende radial angeordnete Prismen. Schmelzpunkt 91–92°, Trübung bei 90°. Siedepunkt 18 mm 321–322° [Borsche, W. u. M.].

Triäthylester $C_{25}H_{46}O_{12}$. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure (1 : 10). Das Rohprodukt wird, in der eben nötigen Menge verdünnten Ammoniaks rasch gelöst, durch $BaCl_2$ gefällt. Der entstehende Niederschlag des **Bariumsalzes** $(C_{25}H_{43}O_{12})_2Ba_3$ wird beim Stehen in der Kälte langsam, bei kurzem Erwärmen alsbald krystallinisch in Gestalt quadratischer Blättchen. Es wird zur Darstellung des Esters am besten unter Äther in Wasser suspendiert und mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Der freie Ester, der nach dem Verdampfen des Äthers sofort krystallisiert, wird aus wenig Alkohol, dem man vorsichtig Wasser zuspitzt, umkrystallisiert. Schöne lange Nadeln vom Schmelzpunkt 200–201°. Bei der Verseifung mit Natronlauge entsteht der fünfbasische **Monoäthylester** $C_{25}H_{38}O_{12}$, der von Letsche als Doppelverbindung von Säure und Monoester angesprochen wurde (siehe Bd. III, S. 326). Schmelzpunkt 209–210°. Liefert beim energischen Verseifen ein Hydrat der Biloidansäure (siehe oben¹⁾).

Trimethylester $C_{26}H_{40}O_{12}$. Darstellung analog der des Triäthylesters. Da hier das Bariumsalz in Wasser löslich ist, erfolgt die Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisieren aus mäßig verdünntem Methylalkohol. Farblose Nadelbüschel. Schmelzpunkt 213° (unter Zersetzung). Läßt sich auf die gleiche Weise wie der Triäthylester zum

Monomethylester $C_{24}H_{36}O_{12}$, verseifen. Kugelige Warzen, die aus feinen Nadelchen zusammengesetzt sind. Die Löslichkeit in Wasser ist erheblich geringer als die des Monoäthylesters. Umkrystallisierbar aus stark verdünntem Methylalkohol oder aus wenig Methylalkohol unter Zusatz von Wasser. Schmelzpunkt 223–224°¹⁾.

Reduktodehydrocholsäure $C_{24}H_{36}O_5$ (Bd. III, S. 323; Bd. VIII, S. 498).

Darstellung: Durch Verseifen des bei der Reduktion des Dehydrocholsäureäthylesters mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther-Benzol erhaltenen Reduktodehydrocholsäureäthylesters²⁾. Durch Reduktion der Dehydrocholsäure mit Palladiummohr und Wasserstoff²⁾.

5 g Dehydrocholsäureäthylester (Schmelzpunkt 221°) werden in 120 ccm Benzol gelöst und mit 120 ccm Äther versetzt. Die noch warme Lösung gießt man auf Aluminiumamalgam. Weitererhitzen unter Rückfluß 6–8 Stunden auf schwach siedendem Wasserbade. Durch den Kühler läßt man während dieser Zeit Wasser langsam zutropfen (1–2 Tropfen in der Minute). Alles Wasser muß im Äther gelöst sein. Das zusammengeballte Aluminiumhydroxyd wird abfiltriert. Das Filtrat wird eingedampft, in Alkohol aufgenommen, zur Entfernung des anhaftenden Benzols noch 10 Minuten zum Sieden erhitzt und dann mit wenig Wasser versetzt. Beim Erkalten scheidet sich der Reduktodehydrocholsäureäthylester in durchsichtigen, rechteckigen Tafeln ab. Ausbeute 80%. Durch Verseifen mit alkoholischer Natronlauge (1 g Ester und 20 ccm Alkohol und 20 ccm 2n-NaOH) entsteht in 80proz. Ausbeute Reduktodehydrocholsäure²⁾.

Redukto-dehydrocholsäure aus Dehydrocholsäure: 2 g Dehydrocholsäure werden in 40 ccm Eisessig bei 60–70° mit 1 g Pd-mohr und H_2 geschüttelt. Die H_2 -Aufnahme hört auf,

¹⁾ Heinrich Wieland u. O. Schlichting, Zeitschr. f. physiol. Chemie **119**, 76 [1922].

²⁾ W. Borsche u. F. Hallwass, F. Hallwass, Dissertation, Göttingen 1922.

nachdem 1 Mol. absorbiert ist. Beim Eindampfen der filtrierten Lösung unter vermindertem Druck hinterbleibt fast reine Redukto-dehydrocholsäure¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 112° unter Zusammenschmelzen abgegeben wird. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 186—187°. Umkrystallisierbar aus ganz verdünntem Aceton oder Essig.

Dioxim $C_{24}H_{38}O_5N_2$. Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 255° unter lebhafter Zersetzung.

Disemicarbazon $C_{26}H_{42}O_5N_6$. Unlöslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol und warmer Natronlauge. Bis 290° nur et was Braunfärbung. Liefert mit alkoholischer Natriumäthylatlösung im Bombenrohr Lithocholsäure.

Methylester $C_{25}H_{38}O_5$. Durch Verestern von (2 g) Redukto-dehydrocholsäure mit (30 ccm) 2proz. methylalkoholischer Schwefelsäure (4 Stunden auf dem Wasserbade). Derbe Nadeln aus schwach verdünntem Methylalkohol. Schmelzpunkt 155—156°.

Dioxim des Methylesters $C_{25}H_{40}O_5N_2$. Blättchen aus Methylalkohol. Schmelzpunkt 258° unter geringer Zersetzung.

Carbäthoxy-Redukto-dehydrocholsäure-Methylester $C_{23}H_{42}O_7$. Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf den in Pyridin gelösten Methylester der Redukto-dehydrocholsäure oder aus Carbäthoxycholsäuremethylester $C_{28}H_{46}O_7$ durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig. Feine Nadeln aus schwach verdünntem Methylalkohol. Schmelzpunkt 124—125°.

Äthylester $C_{26}H_{40}O_5$. Siehe oben unter Darstellung der Säure. Spaltet bei der Destillation im Vakuum oder Hochvakuum 1 Mol. Wasser ab und geht in den Ester der ungesättigten Diketochoholsäure $C_{24}H_{34}O_4$ über.

Dioxim des Äthylesters $C_{26}H_{42}O_5N_2$. Blättchen aus schwach verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt ohne Zersetzung bei 239—240°¹⁾.

Diketochoholsäure $C_{19}H_{31}(CO)_2 \cdot (CH=CH) \cdot COOH$.

Mol.-Gewicht: 386,39.

Zusammensetzung: 74,61% C, 8,81% H.

$C_{24}H_{34}O_4$ [Borsche¹⁾].

Darstellung: Den Äthylester, aus dem die Säure durch Verseifen gewonnen wird, erhält man durch Vakuum- oder Hochvakuumdestillation des Redukto-dehydrocholsäureäthylesters.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen aus Alkohol oder Eisessig. Schmelzpunkt 174°.

Äthylester $C_{19}H_{31}(CO)_2 \cdot (CH=CH) \cdot COOC_2H_5$. Darstellung siehe oben. Nadeln aus heißem Alkohol und Wasser. Schmelzpunkt 143°. Die alkoholische Esterlösung entfärbt Bromwasser. Liefert in alkoholischer Lösung mit H_2 + Pdmoir geschüttelt β -Diketochoholsäureester vom Schmelzpunkt 153°.

Oxim des Äthylesters. $C_{19}H_{31}(C=N \cdot OH)_2 \cdot (CH=CH) \cdot COOC_2H_5$. Blättchen vom Schmelzpunkt 228°¹⁾.

Dehydrocholsäure $C_{24}H_{34}O_5$ (S. 198).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wird von Aluminiumamalgam in feuchtem Äther-Benzol zur Redukto-dehydrocholsäure reduziert¹⁾.

Trisemicarbazon $C_{27}H_{43}O_5N_9$. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, löslich in Eisessig und Natronlauge. Von 290° an Braunfärbung, bald darauf Zersetzung. Liefert, mit alkoholischer Natriumäthylatlösung im Bombenrohr erhitzt, Cholsäure (S. 185)¹⁾.

β -Dehydro-desoxycholsäure $C_{24}H_{36}O_4$ (S. 199).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wird durch Natriumamalgam und durch Natrium in alkoholischer Lösung nicht verändert. Der Äthylester wird durch Aluminiumamalgam in Äther-Benzollösung nicht angegriffen¹⁾.

¹⁾ W. Borsche u. F. Hallwass, F. Hallwass, Dissertation, Göttingen 1922.

Biliansäure $C_{24}H_{34}O_8$ (S. 200).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ließ sich durch Natrium und Alkohol, wie auch durch Natriumamalgam nicht reduzieren. Ihr Trimethylester, in Äther-Benzol mit Aluminiumamalgam bei Wasserbadtemperatur behandelt, liefert einen noch nicht näher untersuchten Lactonester $C_{26}H_{38}O_7$ (?), Nadeln aus Methylalkohol, Schmelzpunkt 186° , beständig gegen CrO_3 in Eisessig. Die Säure daraus bildet feine Nadeln (aus verdünnter Essigsäure), Schmelzpunkt oberhalb 285° unter Zersetzung.

Biliansäure-disemicarbazon $C_{26}H_{40}O_8N_6$. Breite Nadeln, oberhalb 280° Braunfärbung, bis 300° keine weiteren Veränderungen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, löslich in Eisessig und Natronlauge. Liefert, mit alkoholischer Natriumäthylatlösung im Bombenrohr erhitzt, Lithobiliansäure (S. 187)¹⁾.

Trimethylester: Rechteckige Prismen vom Schmelzpunkt 131° . Siehe auch oben¹⁾.

Isobiliansäure $C_{24}H_{34}O_8$ (S. 201).

Disemicarbazon $C_{26}H_{40}O_8N_6$. Leicht löslich in Alkohol, Natronlauge und Eisessig, unlöslich in Benzol und Äther. Bis 280° nur etwas Braunfärbung. Liefert, mit alkoholischer Natriumäthylatlösung im Bombenrohr erhitzt, Isolithobiliansäure (S. 204)¹⁾.

¹⁾ W. Borsche u. F. Hallwass, F. Hallwass, Dissertation, Göttingen 1922.

Kohlenhydrate (Bd. II, S. 1; Bd. VIII, S. 1).

Arbeiten allgemeinen Inhalts

von

Géza Zemplén-Budapest.

Vorkommen: Über Vorkommen von wasserlöslichen Kohlenhydraten¹⁾.

Mit Ausschluß der reduzierenden Zuckerarten und des Rohrzuckers in Prozent des Frischgewichtes der Zuckerblätter wurde gefunden: in *Tulipa silvestris* 0,12, in *Narcissus poeticus* 0,66, in *Gentiana brevidens* 2,52, in *Hemerocallis fulva* 0,72, in *Fritillaria imperialis* 0,50, in *Allium victorale* 0,40, in *Veratrum nigrum* 0,64, in *Scilla sibirica* 0,24, in *Iris germanica* 0,92. — Bei Stärkeblättern: *Hosta Sieboldiana* 0,94, *Tilia europaea* 1,56, *Taraxacum officinale* 0,42, *Bunias orientalis* 0,80, *Acer platanoides* 0,72¹⁾.

Die Menge der Glucose in den Blättern ist derjenigen der Stärke umgekehrt proportional (Regel von Schimper). Ausnahme ist *Convallaria majalis*. In den Zuckerblättern ist mehr Rohrzucker als in den Stärkeblättern: Ausnahme *Tilia europaea* mit beträchtlichen Mengen Rohrzucker in den Stärkeblättern und *Gentiana brevidens* mit einem dem Laminarin entsprechenden Polysaccharid in den Zuckerblättern zu 2,2%. Pflanzen mit typischen Stärkeblättern (*Taraxacum*, *Bunias* und *Acer*) speichern geringere Mengen wasserlöslicher Kohlenhydrate als diejenigen mit Zuckerblättern¹⁾. Die Summe der in Wasser löslichen Kohlenhydrate in Prozent des Frischgewichtes der Zuckerblätter ist bei *Tulipa silvestris* 6,98, bei *Narcissus poeticus* 4,00, bei *Gentiana brevidens* 4,54, bei *Hemerocallis fulva* 3,22, bei *Fritillaria imperialis* 2,10, *Allium victorale* 2,18, *Veratrum nigrum* 2,22, *Scilla sibirica* 1,04, *Iris germanica* 1,76, *Convallaria majalis* 3,70. — In den Stärkeblättern: *Hosta Sieboldiana* 1,50, *Tilia europaea* 2,64, *Taraxacum officinale* 1,00, *Bunias orientalis* 0,90, *Acer platanoides* 0,98¹⁾.

Bildung: Die Hypothese von Baur²⁾ über die Genesis der Kohlenhydrate in den Pflanzen wird abgelehnt. Desgleichen die Meinung, daß der im Tierkörper gebildete Zucker der Glykolsäure entstamme³⁾.

Nachweis und Bestimmung: Dehn und Hartman⁴⁾ schlagen eine colorimetrische Methode vor, die darauf beruht, daß die Lösungen von Kohlenhydraten mit einer Natriumcarbonatlösung und Pikrinsäure beim Erhitzen eine rote bis braune Farbe annehmen. Alle Kohlenhydrate außer Rohrzucker und Raffinose geben diese Reaktion.

Zum Nachweis der Alkohole der Kohlenhydratreihe werden diese mit etwas Lauge enthaltender Natriumhypochloritlösung erhitzt, wobei die durch Oxydation gebildeten Zucker mit Orcin eine Farbenreaktion geben⁵⁾.

1) Harald Kylin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 77—88 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 839.

2) Baur, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 85 [1913].

3) J. Parnas, Die Naturwissenschaften **1**, 819—820 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1314.

4) William M. Dehn und Frank A. Hartman, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 403 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1306.

5) J. A. Mandel u. Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **71**, 214 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 920.

Bestimmung der Gesamtkohlenhydrate in normalen und diabetischen Muskeln¹⁾. 1. Frische Muskeln werden 3 mal mit siedendem Wasser erschöpft, im Rückstand das Glykogen nach Pflüger bestimmt. Die vereinigten wäßrigen Filtrate, enthaltend einen Teil des Glykogens, Zwischenprodukte und Glucose, werden mit 2proz. Schwefelsäure hydrolysiert, die Schwefelsäure mit Baryt entfernt. Nach dem Neutralisieren werden die stickstoffhaltigen Extraktivstoffe mit Quecksilberacetat gefällt, die Lösung entquecksilbert, konzentriert, mit Salzsäure hydrolysiert und die Glucose in der neutralen, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllten Flüssigkeit nach Bertrand bestimmt. 2. 50 g Muskelbrei werden in einem Erlenmeyer mit 300 ccm Wasser und 3 ccm konz. HCl übergossen, $\frac{1}{2}$ —1 Stunde bis zum völligen Zerfall gekocht. Jetzt wird Salzsäure bis zu einem Gehalt von 2% hinzugefügt und 3 Stunden bei 100° gekocht. Das kalte Hydrolysat wird mit 300 ccm einer 5proz. Sublimatlösung versetzt, auf 750 ccm verdünnt, nach 12 Stunden filtriert, entquecksilbert, mit 500 ccm Natronlauge neutralisiert, filtriert, unter Vermeidung eines Überschusses mit einer 50proz. Quecksilberacetatlösung gefällt, vom Niederschlag filtriert und mit einer Hg-Acetatlösung gewaschen. Das Filtrat wird entquecksilbert, bei schwach saurer Reaktion konzentriert, mit Salzsäure kongosauer gemacht, auf 100 ccm verdünnt, mit weiteren 2 ccm Salzsäure versetzt, gekocht, auf 150 ccm verdünnt und die Glucose nach Lehmann-Maquenne titriert. Die Bestimmung von Dextrin und Disacchariden geschieht durch folgende Berechnung: Gesamtkohlenhydrate — (Glykogen + Glucose) = (Dextrin + Disaccharide)¹⁾.

Bildung: Die Symbioten der Säugetiere und Vögel können Kohlenhydratsynthesen bewirken. So lassen sie in einem Medium, das u. a. Nitrat-N und Saccharose enthält, ein Polysaccharid entstehen, das bei Spaltung mit Säuren eine Glucosazon bildende Hexose liefert²⁾.

Physiologische Eigenschaften: Über Kohlenhydratgärung durch die Darmflora siehe Blühdorn³⁾. Kohlenhydrate werden von Cholera- und Diphtheriebacillen unter Bildung von Butylenglykol vergoren⁴⁾. Untersuchungen über das Gärvermögen von sehr verschiedenen Körpern der Kohlenhydratreihe gegenüber Paratyphus A sowie den Typhoideen hat G. Wagner⁵⁾ angestellt. Ein Zerstörer der Polysaccharide ist *Pseudomonas polysaccharidarum* (n. sp.)⁶⁾, welcher Pektinstoffe, Cellulose und Stärke (nicht aber Ligninstoffe) bei Gegenwart von Luft energisch angreift, dabei die charakteristischen Phasen der Naßfäule erzeugt (Wehmer⁷⁾). Vergärung von Polysacchariden durch *Bacillus aerogenes*⁸⁾. An der Hand der Wirkung des Schwarzfäulepilzes, *Sphaeropsis malorum*, auf die chemische Zusammensetzung des Apfels, nehmen hydrolysierbare Kohlenhydrate (mit Ausschluß: Stärke, Disaccharide) der unlöslichen Fraktion schnell zu⁹⁾.

Wird die Indolproduktion durch Bacillen in Nährböden ohne Zucker und in solchen mit Glucose, Maltose, Saccharose, Lactose und Mannit untersucht, so findet sich bei Colibacillen im allgemeinen Parallelität zwischen der Hemmung der Indolbildung und der Gärung mit Gasbildung, doch liefern 2 Stämme in Gegenwart von Saccharose trotz solcher, allerdings langsamer Gärung auch Indol. Dasselbe zeigte sich bei *Proteus vulgaris*, *Pseudodiphtheriebacillen*, *Cholera-vibrio*nen, *Vibrio septicus*. Die Bildung von Indol kann auch eintreten, wenn die gärfähige Substanz verbraucht ist¹⁰⁾. Die mit verschiedenartigen N-freien Stoffen — d-Weinsäure, Glycerin, Chinasäure, Mannit und Gärungsmilchsäure — ernährten Kulturen von *Aspergillus*

¹⁾ F. Forscbach u. H. Schäfer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmak. **82**, 344—367 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1052.

²⁾ Paul Portier u. Henri Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **167**, 94—96 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 834.

³⁾ K. Blühdorn, Monatsschr. f. Kinderheilk. **18**, 488—501 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 540.

⁴⁾ Lemoigne, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **83**, 336—338 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 781.

⁵⁾ Gerhard Wagner, Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankh. **90**, 65—126 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 100.

⁶⁾ Alex Epstein, Bull. de la Soc. bot. de Genève [II] **11**, 191—198 [1920]. Ausführl. Ref.: Ber. ges. Physiol. **4**, 294—295; Chem. Centralbl. **1921**, I, 224.

⁷⁾ Wehmer, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. **4**, 540. [1898]

⁸⁾ R. L. Layburn, Journ. of infectious diseases **26**, 418—423 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 39.

⁹⁾ Charles W. Culpepper, Arthur C. Foster u. Joseph S. Caldwell, Journ. of agricult. Research, Dep. of Agriculture **7**, 17—40 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 109.

¹⁰⁾ R. Appelmanns, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **85**, 725—727 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 52.

niger erzeugen bei O_2 -Mangel Zucker und Alkohol. Es liegt wahrscheinlich in allen derartigen Fällen „Zuckeratmung“ vor. Dagegen konnte bei Kultur des Pilzes in peptonhaltigen Nährsalzlösungen weder die Bildung von Zucker noch von Alkohol nachgewiesen werden. Die „Eiweißatmung“ erfolgt also nicht über die Zuckerstufe¹⁾. Einfluß der verwertbaren Aminosäuren und des Zuckers auf die N-Assimilation der Hefe. Die Fermenttätigkeit ist von wesentlicher Bedeutung für die Assimilation. Beide Wirkungen gehen nicht parallel, aber jene regt diese an, die weiter vor sich gehen kann, nachdem die zymatische Tätigkeit beendet ist. Bei übermäßiger Stärke der letzteren kann die N-Assimilation gering sein²⁾.

Untersuchungen an Blättern von *Fagus sylvatica*, *Ampelopsis hederacea* und *Betula alba* ergaben, daß höchstwahrscheinlich der größte Teil der Kohlenhydrate gegen das Ende der Vegetation in den Stengel wandert. Diese Wanderung ist aber keine vollständige, und die Blätter verlieren nach der Abtrennung vom Stengel weiter Kohlenhydrate, teils durch Atmung, teils durch die atmosphärischen Niederschläge. Die Bildung der löslichen Zucker aus den komplexen Kohlenhydraten in dem mit dem Stamm nicht mehr in Zusammenhang stehenden Blatte wird durch Temperaturniedrigung begünstigt³⁾.

In den Blättern verschiedener Pflanzen wurden die verschiedenen Kohlenhydrate zur Mittagszeit und in der Morgenstunde bestimmt. Durch Extraktion wurden die Blätter von Fett und von Chlorophyll befreit, der Zucker durch 5—6tägige Digestion mit Alkohol extrahiert, der alkoholische Auszug gereinigt. Zur Bestimmung der einzelnen Zuckerarten (Glucose, Fructose, Rohrzucker, Maltose) und Stärke wurden die Auszüge folgendem Analysengange unterworfen: a) Es wurde das Reduktionsvermögen des Auszuges gegen Fehlingsche Lösung sowie sein Drehungsvermögen ermittelt; b) es wurde mit maltasefreier, durch Thymol abgetöteter Hefe bei 52° invertiert, darauf das Reduktionsvermögen wiederum ermittelt; c) es wurde mit maltasefreien Hefen ein Teil des Auszuges vergoren und wiederum das Reduktionsvermögen ermittelt. — Die Bestimmung der Stärke erfolgte in dem mit Äther und Alkohol erschöpften Blattpulver durch Verzuckerung mit Ptyalin.

Nach den Analysenergebnissen treten alle anderen Zuckerarten gegenüber dem Rohrzucker zurück. Rohrzucker kann sehr wohl als das erstgebildete Kohlenhydrat bezeichnet werden, wobei eine intermediäre Entstehung niedriger Zucker angenommen werden muß, die aber andauernd in das Disaccharid umgewandelt werden. Monosen in beträchtlicher Menge rühren von einer nachträglichen Spaltung des Disaccharids her. Auch an eine fermentative Umwandlung der Aldose in Ketose kann gedacht werden⁴⁾.

Über Bildung und Schicksal von Kohlenhydraten im Organismus⁵⁾. Ein Sammelreferat über das Vorkommen von Zucker und Glykogen im tierischen Organismus und Ernährungsversuche mit Rohrzucker hat Vitali⁶⁾ gegeben. — Tabellarische Zusammenstellungen über Kohlenhydratstoffwechsel bei Erkrankungen der Drüsen mit innerer Sekretion⁷⁾. Über Kohlenhydratüberschuß und Beriberi⁸⁾. Die Grenze der Assimilierbarkeit verschiedener Kohlenhydrate bei Kaninchen steigt in der Reihenfolge: Saccharose, Fructose, Glucose, Maltose, Dextrin, welches fast unbegrenzt assimiliert werden kann⁹⁾. Bei Verfütterung vergleichbarer Mengen verschiedener Kohlenhydrate verursachten Kohlenhydrate Hyperglykämie, in folgender Reihe steigenden Grades: Dextrin, Dextrinmaltose und Glucose, im allgemeinen mit der Gabe steigend¹⁰⁾. Die Injektion von Natriumselenit an Hunden bewirkt eine Erhöhung der Gesamtstickstoff- und der Harnstoffausscheidung, am ausgesprochensten bei kohlenhydratarmer Diät.

¹⁾ S. Kostytschew, Zeitschr. f. physiol. Chemie **111**, 236—245 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1132.

²⁾ Leslie Herbert Lampitt, Biochem. Journ. **13**, 459—486 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 685.

³⁾ Michel-Durand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 1926—1929 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 591.

⁴⁾ W. Gast, Zeitschr. f. physiol. Chemie **99**, 1—53 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1009—1011.

⁵⁾ Leopold Radlberger, Österr. Chem. Ztg. [2] **19**, 243—247 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 665.

⁶⁾ D. Vitali, Giorn. di farm. chim. **64**, 97—104 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 1130.

⁷⁾ F. Ritter u. W. Weiland, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **19**, 118—133 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 307.

⁸⁾ K. Simpson, Brit. med. journ. **1920**, 735; Chem. Centralbl. **1920**, III, 259.

⁹⁾ Lafayette B. Mendel u. Martha R. Jones, Journ. of Biolog. Chem. **43**, 491—506 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 43.

¹⁰⁾ Martha R. Jones, Journ. of Biolog. Chem. **43**, 507—519 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 45.

Ebenso ist die Kreatinausscheidung vermehrt, und zwar in umgekehrtem Verhältnis wie die Kohlenhydratzufuhr. Demnach äußert sich die Selenitwirkung am unmittelbarsten auf den Kohlenhydratstoffwechsel, indem die in die Blutbahn gebrachten Selenite durch die Glucose der Gewebe zu Se reduziert werden¹⁾.

Der Gehalt einer Nahrung an ausnutzbaren Kohlenhydraten kann in der Weise ermittelt werden, daß man abgewogene Mengen einem phlorrhizinisierten Hunde verfüttert und den Gehalt des Harns an Extraglucose bestimmt. Die verabfolgte käufliche Glucose erscheint nur etwa zu 75% im Harn wieder, ein Teil wird anscheinend im Körper zurückgehalten oder verbrannt²⁾.

An 6 Personen bei eiweißarmer Kost und konstanter Arbeit an einem Ergometer in einer Jaquetschen Atmungskammer angestellte Versuche unter Messung des Atmungsstoffwechsels in Zwischenräumen von 20 Minuten (Fehler der benutzten Methode < 1%) ergaben übereinstimmend eine ökonomischere Verwertung des Kohlenhydrats als des Fettes³⁾. Das Greisenalter hat wohl nur insofern Einfluß auf den Kohlenhydratstoffwechsel, als es den allgemeinen Stoffwechsel herabsetzt⁴⁾. Eine deutliche, wenn auch nur geringe Verminderung des Kohlenhydratstoffwechsels während der Schwangerschaft ist wohl als eine Art Intoxikation aufzufassen, da sie während der ganzen Schwangerschaft in gleicher Stärke besteht⁵⁾.

Die aus den Versuchsergebnissen abgeleiteten Werte, deren Berechnung ausführlich begründet wird, führen für den mechanischen Wirkungsgrad der Kohlenhydratverbrennung in den Gastrocnemiusmuskeln zu dem Faktor 0,35, in den Sartoriusmuskeln zu 0,56⁶⁾.

Die Ausnutzung der Kohlenhydrate war bei einer Nahrung mit relativ hohem und niedrigem Gehalt an Getreide 99%⁷⁾. Bei Versuchen an einer Hündin, die zu feststehenden Kossätzen einerseits von kohlenhydratreicher, andererseits von fettreicher Kost überschüssiges Eiweiß erhielt, wurde von dem überschüssigen Stickstoff mehr bei Kohlenhydrat- als bei Fettkost zurückgehalten; in zwei Reihen gilt dasselbe für den Schwefel, nur bei Anwendung von Caseinogen wurde bei Kohlenhydrat etwas mehr Schwefel ausgeschieden⁸⁾. Untersucht wurde der Einfluß von Fett und Kohlenhydrat bei Eiweißhunger auf die Stickstoffausscheidung. 1. 70—90% Kohlenhydrate lassen sich durch die isodynamische Menge Fett ersetzen, ohne daß die Stickstoffausscheidung das bei reiner Kohlenhydratkost bestehende Minimum überschreitet; 2. zur vollständigen Verbrennung des Fettes muß in der Nahrung auf 4 Teile Fett mindestens 1 Teil Kohlenhydrate kommen; 3. der Harnstoff-Stickstoff kann bis auf 40% des Gesamtstickstoffs heruntergehen; 4. die Kreatin- und Kreatininausscheidung bleibt bei reiner Kohlenhydrat- und Fettkost die gleiche; 5. die Ausscheidung von Neutralschwefel ist recht gleichmäßig und erst von 90% Fettcalorien an vermehrt; ähnlich verhalten sich Aminostickstoff und Peptidstickstoff; 6. die Harnsäure- und Purinausscheidung wirkt im Beginn der reinen Fettperiode; später, auch bei reichlicher Zuckerzufuhr, steigt sie über den in der Zuckerperiode geltenden Wert; 7. die durch reine Fettkost bedingte Vermehrung der N-Ausscheidung scheint auf vermehrten Zerfall von Eiweiß zu beruhen⁹⁾. Die sparende Wirkung der Kohlenhydrate auf die Eiweißsubstanzen kann auf Grund von Versuchen mit Milchsäure, Rohrzucker und Brenztraubensäure gefütterten Hunden darauf zurückgeführt werden, daß die durch Spaltung des Zuckers entstandene Milchsäure sowie auch Brenztraubensäure, wie das durch eine Reihe von Arbeiten festgestellt ist, bei Gegenwart von Ammoniumsalzen im tierischen Organismus in Aminosäuren übergehen können¹⁰⁾. Die größte Bedeutung für den Menschen hat die Mischung

¹⁾ E. P. Cathcart u. J. B. Orr, Journ. of Physiol. **48**, 113—127 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 253.

²⁾ W. D. Sansum u. R. T. Woodyatt, Journ. of Biolog. Chem. **24**, 23—29 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 799.

³⁾ August Krogh u. Johannes Lindhard, Biochemical Journ. **14**, 290 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 561.

⁴⁾ Frederick M. Allen, Amer. Journ. of Physiol. **54**, 439—450 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 750.

⁵⁾ Frederick M. Allen, Amer. Journ. of Physiol. **54**, 451—459 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 751.

⁶⁾ J. K. Parnas, Biochem. Zeitschr. **116**, 71 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 245.

⁷⁾ Z. Zentmire u. Ch. C. Fowler, Journ. of Biolog. Chem. **32**, 74; Chem. Centralbl. **1921**, III, 738.

⁸⁾ Kwanji Tsuji, Biochem. Journ. **9**, 439—448 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1176.

⁹⁾ Heinrich Zeller, Archiv f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt. **1914**, 213—236; Chem. Centralbl. **1914**, II, 650.

¹⁰⁾ R. A. Kocher, Journ. of Biolog. Chem. **25**, 571—576; [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 104.

Eiweiß-Kohlenhydrat. Die Gefahren des Stickstoffzerfalls sind weit weniger zu bewerten als die Einflüsse ungenügender Nahrung überhaupt, und die Erhaltung der Calorienzahl bei Kohlenhydratzufuhr ist in der Not viel wichtiger als die Regulierung der Eiweißzufuhr¹⁾. Versuche haben gezeigt, daß das Überleben mit Eiweiß gefütterter weißer Ratten durch Zusatz von Stärke oder Fett zur Nahrung verlängert werden kann; doch erfolgt dies leichter durch Zusatz von Fett als durch den von Stärke. Albumin wird mit Fett besser ausgenutzt. Das notwendige Eiweißminimum ist bei Fettzugabe dreimal kleiner als bei Stärkezugabe²⁾. Die Kohlenhydrate spielen entgegen der Behauptung Maignons bei der Ernährung nicht nur eine energetische Rolle, sondern auch eine funktionelle in bezug auf den Eiweißstoffwechsel ebenso gut wie die Fette³⁾. Von Zuckerarten können Trauben-, Frucht-, Milchzucker und Galaktose im Stoffwechsel nervöser Zentralorgane verwertet werden, Maltose und Rohrzucker jedoch nicht. Umsatz in 24 Stunden 3,2—12,6 mg pro 1 g Nervensubstanz. Beste Kraftquelle im Reizstoffwechsel ist Traubenzucker⁴⁾.

Aus der Steigerung des respiratorischen Koeffizienten im Ruhezustande nach reichlicher Zufuhr von Kohlenhydraten berechnet man eine Bildung von Fett aus jenem zu 1—3 g pro $\frac{1}{2}$ Stunde⁵⁾. Ohne ein bestimmtes Minimum an Kohlenhydraten ist es selbst bei reichlicher Eiweiß- und Fettzufuhr nicht möglich, eine positive Stickstoffbilanz zu erzielen⁶⁾. Die Überlegenheit der Kohlenhydrate über die Fette bei der Sparwirkung gegenüber dem Eiweiß ist vereinbar mit der Überlegenheit der Fette über die Kohlenhydrate bei der Ausnutzung der Eiweißstoffe; bei der Ernährung mit Eiweiß und Fett wirken nämlich zwei Einflüsse einander entgegen: die Notwendigkeit, Glykogen auf Kosten des Eiweißes zu erzeugen, und die bessere Ausnutzung des Restes für die Eiweißbildung⁷⁾. Mit kohlenhydratreicher Kost geht beim Menschen höhere Purinausscheidung (Harnsäure, beim Hunde Allantoin) einher. Gewisse Anzeichen sprechen für eine synthetische Bildung von Harnsäure bzw. Allantoin bei kohlenhydratreicher Kost⁸⁾. Die Gesamtkohlenhydratmenge (Glykogen, die Zwischenprodukte und die Glucose) normaler, in der Zirkulation befindlicher Hundemuskel erfährt bei der Arbeit eine beträchtliche Abnahme. Der diabetische Muskel vermindert trotz kräftiger Arbeitsleistung seine Kohlenhydrate nicht; nur das Glykogen wird von diabetischen Fermenten angegriffen und dadurch die schon in der Ruhe vorhandenen Abbaustufen vermehrt; das Hexosemolekül ist unangetastet geblieben, die Zunahme seines Wertes kommt auf Kosten des verschwundenen Glykogens. Die Gesamtkohlenhydrate bleiben gleich⁹⁾. Der Kreatingehalt des Muskels von Kaninchen, die längere Zeit hindurch lediglich mit Kohlenhydraten ernährt wurden, nahm, wie bei den fastenden Tieren zunächst zu, dann ab. Im Harn wurden verhältnismäßig geringe Mengen Kreatin ausgeschieden¹⁰⁾. Die Beobachtung, daß bei Entziehung von Kohlenhydraten im Harn Kreatin auftritt, dürfte durch die in diesen Fällen regelmäßig eintretende Ausscheidung von Acetessigsäure vorgetauscht sein, die stets einen Fehler der colorimetrischen Bestimmung des Kreatinins bedingt¹¹⁾. Verschiedene Zucker liefern unter der Einwirkung von Leukocyten stets d-Milchsäure; diese wird auch durch die gleiche Einwirkung aus Glyoxal gebildet, das demgemäß als Zwischenprodukt angenommen wird. Zur Klärung der Frage, wie

¹⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1919**, 24—72 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 760.

²⁾ F. Maignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **167**, 172—175 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1053.

³⁾ H. Bierry, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **82**, 530—533 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 441.

⁴⁾ Elsa Hirschberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 248—254 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 293.

⁵⁾ Gertrud Baumgardt u. Maria Steuber, Deutsches Archiv f. klin. Med. **134**, 241—247 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 639. — Ausführl. Ref.: Ber. ges. Physiol. **5**, 498 [1921].

⁶⁾ A. Desgrez u. H. Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **171**, 1393—1396 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 743.

⁷⁾ F. Maignon, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **82**, 1358—1360 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 433.

⁸⁾ Nobuyoshi Umeda, Biochem. Journ. **9**, 421—438 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1175.

⁹⁾ F. Forschbach u. H. Schäfer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **82**, 344—367 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1052.

¹⁰⁾ Victor C. Myers u. Morris S. Fine, Journ. of Biolog. Chem. **15**, 305—310 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1416—1417.

¹¹⁾ George Graham u. E. P. Poulton, Proc. Royal Soc. London, Serie B. **87**, 205—220 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1001.

Glyoxal gebildet wird, wurden Versuche mit Zucker gemacht, in denen Wasserstoff einer oder mehrerer Hydroxylgruppen durch andere Radikale ersetzt ist. Von diesen erlitt nur Maltose durch Leukocyten die gleiche Umwandlung wie Glucose¹⁾. Untersucht wurde die Frage des Zusammenhanges des Kohlenhydratschwundes mit der Bildung der Milchsäure im Muskel der Frösche [im Anschluß an die Arbeiten von Fletcher und Hopkins²⁾]. Der Kohlenhydratgehalt des ruhenden Frostmuskels (im Mittel $1,09 \pm 0,03\%$) ändert sich unter anoxybiotischen Bedingungen nicht. Die Zerkleinerung der Muskeln hat keinen gleichzeitigen Kohlenhydratschwund zur Folge; nur nach und nach tritt ein Verschwinden ein. Wird dagegen eine allmähliche Bildung der Milchsäure veranlaßt, so findet eine, der Milchsäurebildung entsprechende Abnahme der Kohlenhydrate statt. Läßt man Muskeln unter Sauerstoffabschluß ermüden, um sie dann bei Sauerstoffzufuhr sich wieder erholen zu lassen, so ändert sich der Kohlenhydratgehalt, der während der Arbeit abgesunken ist, im Laufe der Erholung nicht mehr. Die Milchsäuremenge andererseits, die infolge der Arbeit in Wasserstoffatmosphäre zunächst angestiegen war, nimmt bei der Erholung in Sauerstoffatmosphäre stetig ab. — Es besteht kein Zusammenhang zwischen Milchsäurebildung und Kohlenhydratschwund einerseits und Bildung anorganischer Phosphorsäure andererseits. — Der Muskel zersetzt bei seiner Tätigkeit und beim Absterben Kohlenhydrate, welche Zersetzung der Bildung der Milchsäure parallel geht; es gibt aber Bedingungen, unter denen beide zeitlich getrennt verlaufen. Es muß also in den Muskeln eine milchsäurebildende Substanz enthalten sein, die kein Kohlenhydrat ist, wahrscheinlich aber aus Kohlenhydraten entsteht³⁾. Die zur Muskelkontraktion führende chemische Reaktion stellt eine mit Wärmebildung verbundene Spaltung dar. Die Muskelenergie wird durch die exotherm verlaufende Spaltung einer Kohlenhydratverbindung in Milchsäure erzeugt. Ein Teil der Milchsäure geht aus dem Muskel in das Blut über, gelangt in die Leber und wird dort in Zucker zurückgebildet. Diese Umwandlung ist ein endothermer Vorgang, wobei der Energieverlust, den das Kohlenhydratmolekül durch seine Spaltung in Milchsäure erlitten hat, wieder ausgeglichen wird. Während der Muskeltätigkeit gibt die Leber dauernd an das Blut Zucker ab, der in den Muskel gelangt, wieder zu Milchsäure abgebaut wird. Man kann von einem Kreislauf der Kohlenhydrate sprechen. Die Energie zur Rückwandlung der Milchsäure zu Zucker wird wahrscheinlich durch Verbrennung von Eiweiß, Fett, evtl. von Kohlenhydraten geliefert, wonach auch bei der Muskeltätigkeit ein sehr verschiedener respiratorischer Quotient beobachtet werden kann. Bei Diabetes dürfte es sich weniger um die Folge vermehrter Zuckerbildung oder um die Folge verminderten Zuckerabbaues, wie um die Verschiebung einer umkehrbaren Reaktion in der Richtung der Synthese handeln. — Bei Phosphorvergiftung hat die Leber die Fähigkeit verloren, Milchsäure in Zucker zurückzuverwandeln. Der Milchsäuregehalt des Blutes steigt, der Zuckergehalt sinkt. In der Leber diabetischer Tiere stehen die Verhältnisse umgekehrt⁴⁾. Über die Bildung der Milchsäure bei der Erholungsperiode der Muskeln⁵⁾. Beim pankreasdiabetischen Frosch bleiben die Fähigkeiten, Kohlenhydrate in Milchsäure zu verwandeln. Die Äquivalenz der zersetzten Kohlenhydrate und der gebildeten Milchsäure unter anormalen Bedingungen und die Milchsäureverbrennung im Sauerstoff bleibt unverändert. Dagegen zeigt sich der Wirkungsgrad der Kohlenhydratverbrennung beim Muskel des pankreaslosen Frosches geringer, während der Kohlenhydratverbrauch in der Arbeit der gleiche ist⁶⁾. Aus dem Vergleich von Milchsäureumsatz, Kohlenhydratumsatz und Sauerstoffverbrauch im Muskel ergibt sich, daß unter allen geprüften Bedingungen eine völlige Äquivalenz zwischen Kohlenhydrat- und Milchsäureumsatz besteht, und daß die Änderungen beider Substanzen zeitlich koinzidieren⁷⁾.

An Hunden mit Gallenfistel ergab sich eine Vermehrung der Gallenmenge durch kleine Mengen, Verminderung durch große, von subcutan injizierten Kohlenhydraten. Nach Glucose

¹⁾ P. A. Levene u. G. H. Meyer, Ann. de l'inst. Pasteur **30**, 155—159 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 151.

²⁾ Fletcher u. Hopkins, Journ. of Physiol. **35**, 247 [1907].

³⁾ J. Parnas u. Richard Wagner, Biochem. Zeitschr. **61**, 387—427 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2062.

⁴⁾ Gustav Embden, Therapeut. Monatshefte **32**, 315—322 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1051.

⁵⁾ Otto Meyerhof, Pflügers Archiv d. Physiol. **182**, 284 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 563.

⁶⁾ J. K. Parnas, Biochem. Zeitschr. **116**, 89 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 246.

⁷⁾ Otto Meyerhof, Pflügers Ann. d. Physiol. **185**, 11—32 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 692.

tritt das Maximum schon bei geringerer Menge ein als nach Saccharose¹⁾. Die von Lamb-ling neben anderen Wirkungen der Kohlenhydratkur angenommenen histophysiologischen Veränderungen am Pankreas bestehen nach Versuchen an Kaninchen nicht²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hildt³⁾ untersuchte die Spaltung einiger Polysaccharide mit Hilfe von $\frac{1}{2}$ Mol. Schwefelsäure + 1 Mol. benzolsulfosaures Natrium. Glucose, Galaktose sowie die keine Fructose liefernden Polysaccharide, Lactose, Maltose, Melibiose und Glykogen bleiben bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, während Rohrzucker, Raffinose und Inulin bei hinreichend langer Einwirkung gespalten werden. In etwa 1 Proz. $\frac{1}{5}$ normalsaurer Lösung bei 14° waren bei Rohrzucker 442, bei Inulin 472 Stunden erforderlich. Für Rohrzucker und Raffinose ist der Geschwindigkeitskoeffizient praktisch konstant, während er bei Inulin ständig zunimmt. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Inulins ist so lange konstant, bis 66,8% umgesetzt sind³⁾. Über die Geschwindigkeit der Oxydation verschiedener Kohlenhydrate mit Kaliumsulfat haben Wood und Walker⁴⁾ Versuche angestellt. Behandelt man nach Valentiner und Schwarz⁵⁾ die Kohlenhydrate in Gegenwart eines Katalysators (Vanadium-, Molybdän- oder Mangansalzen) mit einem wasserhaltigen Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure, so erhält man Oxalsäure. Zusätze von Haferschleim oder Hafermehlabbkochungen zu verschiedenen starken Milchmischungen lassen die an sich kompakte Gerinnung einer Kuhmilch-Wassermischung bedeutend lockerer und feinflockiger werden, so daß sie in physikalischer Beziehung der Frauenmilch ähnlicher werden. Die Gerinnung bei Haferschleimmischungen ist noch feiner als bei Hafermehlmischungen. Auch die Gerinnbarkeit der Milchzucker-Wassermischung wird durch Zusatz eines Polysaccharids günstig beeinflusst⁶⁾.

Derivate. Äther. Darstellung von hoch alkyliertem Äthyl-, Methyl-, Benzyl- und anderen Alkyläthern der Kohlenhydrate⁷⁾.

Salpetersäureester der Kohlenhydrate. Verfahren zur vollkommenen oder teilweisen Denitrirung der Salpetersäureester von Kohlenhydraten, dadurch gekennzeichnet, daß man die genannten Ester mit Verbindungen der aromatischen Reihe in Reaktion setzt unter Bedingungen, unter denen die Nitratgruppe der Ester zum aromatischen Kern abwandert⁸⁾.

¹⁾ D. Lo Monaco, Arch. di Farmacol. speriment. **21**, 49—76 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 22.

²⁾ Marcel Labbé, Paris méd. **11**, 364—369 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 103.

³⁾ E. Hildt, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **170**, 1505 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 376.

⁴⁾ John Herford Wood u. Nellie Walker, Journ. Chem. Soc. **105**, 1131 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 216.

⁵⁾ Valentiner u. Schwarz, G. m. b. H. Deutsches Reichspatent 329 591 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 501.

⁶⁾ Erich Aschenheim u. Georg Stern, Berliner klin. Wochenschr. **57**, 156—157 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 501.

⁷⁾ L. Lilienfeld, Englisches Patent 149 320 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 175.

⁸⁾ Hans Bucherer, Deutsches Reichspatent 333 708 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 737.

Gummisubstanzen, Hemicellulosen, Pflanzenschleime, Huminstoffe.

Von

Géza Zemplén-Budapest.

A. Gummisubstanzen (Bd. II, S. 1; Bd. VIII, S. 1).

Nachweis und Bestimmung: Gummistoffe lassen sich in Nahrungsmitteln nachweisen, indem man mit Essigsäure und Tannin erst die Eiweißstoffe entfernt, aus dem Filtrat die Gummistoffe mit dem doppelten Raumteil Aceton ausfällt¹⁾.

Beiträge zur Kenntnis der Gummibestimmung in der Melasse haben Steuerwald und van der Linden publiziert²⁾.

Physiologische Eigenschaften: Bringt man den Blutdruck nach Aderlaß durch Ringerlösung oder Gummikochsalzlösung (6% Gummi) zur normalen Höhe zurück, so wird auch die O₂-Aufnahme und Minutenvolumen wieder normal. Gummikochsalzlösung erhält den Normalzustand länger als Ringerlösung³⁾. Gummisubstanzen verstärken das Flockungsvermögen des menschlichen Blutplasmas⁴⁾.

Araban (Bd. II, S. 11; Bd. VIII, S. 2).

Vorkommen: Aus *Mycobacterium lacticola* und Diphtheriebacillen konnten reichliche Mengen Araban isoliert werden⁵⁾. Im Orangepektin 36,1%⁶⁾. Ein linksdrehendes Araban ($[\alpha]_D = -74^\circ$ bis -121°) wurde in dem Rohpektin gefunden, das bei der Hydrolyse glatt krystallisierte l-Arabinose liefert⁷⁾.

Gummi arabicum (Bd. II, S. 12; Bd. VIII, S. 2).

Physiologische Eigenschaften: Studie über die Behandlung eines bestimmten Traumas mit Gummi arabicum⁸⁾.

Akaziengummi.

Physiologische Eigenschaften: Die Änderungen der Blutmenge und die Wirkung von Akaziengummi auf ihre Entwicklung⁹⁾.

¹⁾ A. A. Cook u. A. G. Woodman, Journ. of Ind. and Engin. Chem. **80**, 530—533 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1082.

²⁾ L. G. Langguth Steuerwald u. T. van der Linden, Mededeelingen van het Proefstation voor de Java-Suikerindustrie **1914**, 601; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1072.

³⁾ Y. Doi, Journ. of Physiol. **55**, 249—252 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1478.

⁴⁾ W. Starlinger, Biochem. Zeitschr. **123**, 215—224 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 155.

⁵⁾ Sakae Tamura, Zeitschr. f. physiol. Chemie **89**, 304—311 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1102.

⁶⁾ Th. v. Fellenberg, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **5**, 225—256 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 942.

⁷⁾ Felix Ehrlich, Chem.-Ztg. **41**, 197 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 855.

⁸⁾ Joseph Erlanger u. Herbert S. Gasser, Amer. journ. of physiol. **50**, 119—148 [1919]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 264.

⁹⁾ Herbert S. Gasser, Joseph Erlanger u. W. J. Meek, Amer. journ. of physiol. **50**, 31—53 [1919]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 264.

Xylan; Holzgummi (Bd. II, S. 28; Bd. VIII, S. 3).

Vorkommen: Kastanienholz enthält 5—8% Xylan¹⁾. Im Ölkuchen von Samen des *Sym-phonia laevis* (I) und *Symphonia Louveli* (II) ist Xylan: I 26,18% resp. II 28,80% vorgefunden worden²⁾.

Darstellung: Darstellung eines inkrustenfreien Xylans. Man behandelt 100 g lignin-freies Buchenholz mit etwa 1 l 5proz. NaOH 24 Stunden bei Zimmertemperatur, saugt ab und fällt aus dem Filtrat das Xylan als Na-Verbindung durch Zusatz von 2 Volumen Alkohol, zer-setzt die Na-Verbindung mit Eisessig und extrahiert im Soxhlet mit Alkohol und Äther³⁾.

Bestimmung: Zur Bestimmung des Holzgummis in Baumwolle, die nicht Fett und nicht reine Baumwollcellulose sind, wird Baumwolle mit kalter, 5proz. NaOH-Lösung extrahiert und durch Füllen mit Alkohol das „alkalische“ nach dem Neutralisieren des Filtrates das „neutrale“ und nach dem Ansäuern das „saure Holzgummi“ bestimmt⁴⁾.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch pentosezerstörende Bakterien langsam vergoren⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wenn die Hydrolyse von Casein, nach dem Verfahren von van Slyke in Gegenwart von Xylan ausgeführt wurde, ergab sich eine völlig andere Verteilung der Aminosäuren. Es zeigt sich ein ausgesprochener Verlust an Mono-amino-N⁶⁾. Xylan mit anderen Skelettsubstanzen vereint, umsetzt sich mit ClO₂ nicht, isoliert wird es von ClO₂ angegriffen. Der nach Extraktion des Xylans verbleibende Rückstand ist resistent gegen ClO₂.

Bassorin (Bd. II, S. 9).

Zusammensetzung: Vermutlich $(C_{22}H_{40}O_{20})_n \cdot (OCH_3)_n$ ⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Enthält Methoxylgruppen. Bassorin des *Traganth*s enthält 5,38% Methylalkohol, berechnet auf cellulose-, stärke- und aschefreie Trockensubstanz⁸⁾. Schwerer verseifbar als Pektin. Die mit Natronlauge entstehende Säure ist Bassorinsäure⁹⁾.

Derivate. Bassorinsäure: $(C_{21}H_{36}O_{20})_n$ ⁷⁾. Entstanden durch Behandlung des Bassorins mit NaOH; leicht löslich und mit NaOH (Phenolphthalein) titrierbar; sie wird durch Alkohol und manche Elektrolyte als Gallerte oder aus verdünnten Lösungen in Flocken gefällt⁸⁾.

Wird durch braune Farbstoffe koaguliert, nicht aber durch Eiweiß und Tannin⁷⁾.

Traganth (Bd. II, S. 33).

Derivate. Traganthäthyläther. Wird aus Diäthylsulfat und einer Lösung von Traganth in 10proz. Natronlauge bei 100° erhalten; er bildet ein weißes bis graues Pulver, ist in kaltem und heißem Wasser unlöslich, in Alkohol, Methylalkohol, Essigsäure, Benzol und Dichlorhydrin löslich⁹⁾.

Hefengummi (Bd. II, S. 36; Bd. VIII, S. 5).

Nachweis: Salkowski¹⁰⁾ weist auf eine frühere Arbeit hin, deren Ergebnisse im Wider-spruch stehen zu der Behauptung von Svanberg¹¹⁾, wonach Hefengummi und Saccharose

¹⁾ Leopold Pollak, *Collegium* **1914**, 715—716.

²⁾ Alexandre Hébert, *Bull. Soc. Chim. de France* **13**, 1039—1042 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 40.

³⁾ Erich Schmidt und Erich Graumann, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **54**, 1860—1873 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 1473.

⁴⁾ M. Freiberger, *Zeitschr. f. analyt. Chemie* **56**, 299—308 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 568.

⁵⁾ E. B. Fred, W. H. Peterson u. Andrey Davenport, *Journ. of Biolog. Chem.* **42**, 175 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 670.

⁶⁾ E. B. Hart u. Burnett Sure, *Journ. of Biolog. Chem.* **28**, 241—249 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 873.

⁷⁾ Th. von Fellenberg, *Biochem. Zeitschr.* **85**, 118 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1918**, I, 515.

⁸⁾ Th. von Fellenberg, *Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hyg.* **5**, 256—259 [1914]; *Chem. Cen-tralbl.* **1914**, II, 943.

⁹⁾ L. Lilienfeld, *Osterr. Pat.* 82 866; *Chem. Centralbl.* **1921**, IV, 41.

¹⁰⁾ Salkowski, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **61**, 124 [1909].

¹¹⁾ Svanberg, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **112**, 104 [1921].

nicht voneinander getrennt werden können und in chemischer Beziehung zueinander stehen¹⁾. Die Hefenextrakte lassen sich durch ihren Gehalt an Hefengummi leicht nachweisen (vgl. Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel **8**, 225 [1904])²⁾.

Physiologische Eigenschaften: Ist bei der Bildung der Glucose bei der Hefeautolyse nicht beteiligt³⁾.

Lävan (Bd. II, S. 39; Bd. VIII, S. 6).

Bildung: Die Sporen von *Aspergillus Sydowi* Bänier enthalten ein Enzym, das in Zuckerlösungen jeder Konzentration bis zur Sättigung Gummi zu bilden vermag. — Dieses Gummi hat den Schmelzpunkt etwa 200° und $[\alpha]_D = -40^\circ$ und liefert bei Hydrolyse Fructose. — Die Bildung von Lävan durch die Lävanase der Schimmelsporen erfolgt am leichtesten aus nascierender Glucose und Fructose (durch Einwirkung von Invertase auf Rohrzucker erhalten), aber in geringerem Grade auch aus den käuflichen rohrzuckerfreien Zuckern. — Direkte Bildung aus Rohrzucker ohne Inversion findet nicht statt⁴⁾.

Dextran (Bd. II, S. 40).

Vorkommen: In *Cetraria islandica*; das Spaltungsprodukt bei der Hydrolyse durch Schwefelsäure i:t d-Glucose⁵⁾.

B. Hemicellulosen (Bd. II, S. 42; Bd. VIII, S. 6).

Mannan (Bd. II, S. 48; Bd. VIII, S. 6).

Vorkommen: In den Gymnospermen sind erhebliche Mengen von Mannan vorhanden; in den Angiospermen fehlt dieses Kohlenhydrat. Der Mannangehalt des Splintholzes ist größer als der des zugehörigen Kernholzes. Da die Bildung von Alkohol aus Holz auf den Mannangehalt zurückzuführen ist, so soll man für die Alkoholfabrikation aus Holz die Holzschwarten u. dgl. verwenden. Der Mannangehalt nimmt im Stamme in der Richtung nach aufwärts ab. 26 Weichhölzer zeigen einen Mannangehalt von 1,44—9,22%⁶⁾. In *Cetraria islandica* kommt Mannan vor; das Spaltungsprodukt ist bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure: Mannose⁵⁾.

Darstellung: Zur Darstellung von inkrustenfreiem Mannan werden 100 g inkrustenfreier Steinnußspäne mit etwa 1 l 5proz. NaOH 24 Stunden bei Zimmertemperatur behandelt; man saugt ab, fällt aus dem Filtrat das Mannan als Na-Verbindung durch Zusatz von 2 Vol. Alkohol, zersetzt die Na-Verbindung mit Eisessig und extrahiert im Soxhlet mit Alkohol und Äther. — Im Mannanmolekül wird durch Einwirkung von Alkali eine für ClO_2 angreifbare Atomgruppierung geschaffen; wird diese durch Behandlung mit ClO_2 , dann mit Sulfrit beseitigt, so ist das zurückbleibende Mannan gegen ClO_2 wieder indifferent⁶⁾.

Bestimmung: Nach der Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes des Holzmehles werden 10 g davon in einem Erlenmeyerkolben mit 150 cem Salzsäure (1,025) unter Rückflußkühlung in der Wärme $3\frac{1}{2}$ Stunden behandelt⁷⁾. Man filtriert in einen 500-cem-Kolben, spritzt mit dest. Wasser das Sägemehl vom Filter in den Kolben zurück, kocht auf, filtriert, wiederholt, bis das Gesamtfiltrat 500 cem ausmacht, gießt in ein Becherglas von 800 cem um, neutralisiert mit

¹⁾ E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **114**, 307—308 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1292.

²⁾ Karl Micko, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel **26**, 321—339 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1767.

³⁾ E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **114**, 31—38 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1291.

⁴⁾ Nikolas Hopeloff, Lillian Hopeloff u. C. J. Welcome, Journ. of Biolog. Chem. **43**, 171 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 719.

⁵⁾ O. Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **94**, 227—270 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 779 bis 781.

⁶⁾ Erich Schmidt u. Erich Graumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1860 bis 1873 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 1473.

⁷⁾ A. W. Schorger, Journ. of industr. a. engin. chem. **9**, 748—750 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 1041.

10proz. Natronlauge, säuert mit Essigsäure wieder schwach an, läßt auf dem Wasserbade bis auf 150 ccm eindampfen, filtriert von Humusstoffen in einen 200-ccm Erlenmeyer-Kolben ab, fügt eine mit Eisessig angesäuerte Mischung von 10 ccm Phenylhydrazin und 20 ccm Wasser zu, läßt unter häufigem Umschütteln 2 Stunden stehen, filtriert den Niederschlag in einen gewogenen Alundum- oder Goochtiiegel, wäscht mit kaltem Wasser, dann mit Aceton aus, trocknet und wägt. Den Mannangehalt des nach Abzug der gefundenen Feuchtigkeit verbleibenden Holzprobe berechnet man durch Multiplizierung des gefundenen Mannosephenylhydrazons mit dem Faktor 0,6¹⁾.

Physiologische Eigenschaften: Bei Verfütterung von Salepmannan beim Menschen wurde in 8 Versuchen eine Ausnutzung von 94–100%, im Durchschnitt 97%, festgestellt. — Bei einem Diabetiker trat infolge dieser Ernährung keine Glucosurie, bei einem anderen keine Minderung der Bildung von β -Oxybuttersäure ein. — Bei Kaninchen führte die Verfütterung nicht zu einer Erhöhung des Glykogengehaltes in der Leber²⁾. Die Bildung von Gas im Darm war geringer als bei Verabfolgung von Inulin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ist gegen wässrige ClO_2 -Lösung beständig³⁾.

Galaktan (Bd. II, S. 51; Bd. VIII, S. 8).

Vorkommen: In *Cetraria islandica*⁴⁾. In *Pinus palustris*, *serotina*, *heterophylla*, *taeda*, *Pseudotsuga taxifolia*⁵⁾. In der Bohne 1,33%⁶⁾. In der Sojabohne 4,86%⁷⁾. In den Samen von *Vicia cracca*⁸⁾. Im Orangepektin 49,3%⁹⁾.

Darstellung: Aus *Larix occidentalis*. — 500 g Sägespäne des Holzes werden mit 2 l Wasser auf dem Wasserbade 24 Stunden digeriert. Die goldgelbe Lösung wird abfiltriert und mit neuen Mengen Wasser ausgezogen. Der Auszug wird durch Zusatz von 15–20 ccm gesättigter Tanninlösung und Bleiacetatlösung entfärbt. — Nach Dekantieren und Filtrieren wird mit Schwefelwasserstoff entbleit, filtriert, die Essigsäure mit Natriumcarbonat neutralisiert, und zu einem dünnen Sirup unter vermindertem Druck eingeeengt. — Durch langsame Eintragen dieses Sirups in einen großen Überschuß 95proz. Alkohols wird das Galaktan gefällt. Die Reinigung des Galaktans erfolgt zunächst durch fraktionierte Fällung des Sirups mit 50proz. Alkohol, Ausschleudern bis zur Klärung der milchigen Flüssigkeit, Verreiben mit absolutem Alkohol, Waschen mit Äther und Trocknen bei 105°¹⁰⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes, amorphes, körniges Pulver. — Klar löslich in kaltem und heißem Wasser, ohne zu gelatinieren; wenig löslich in Essigsäure und in 95proz. Alkohol. Bei 250° Zersetzung ohne zu schmelzen. Eine 10proz. Lösung in Wasser zeigt: $[\alpha]_D^{20} = +12,11^\circ$. — 25 ccm einer Lösung, enthaltend 2,5 g reduzierten nach Allihn 0,1554 g Cu. Beim Destillieren mit 12% HCl entstehen 6,18% Furfurol. — Die Hydrolyse des ϵ -Galaktans ergab nur Galaktose¹⁰⁾.

Derivate: ϵ -Galaktan-Acetylderivate⁵⁾. Hergestellt mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. a) Mit wasserfreiem Natriumacetat: 4 g dieses Salzes werden mit 50 g Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt, 7 g Galaktan eingetragen und noch 20 Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen auf 50° wird die Flüssigkeit in 600 ccm kaltes Wasser gegossen,

¹⁾ A. W. Schorger, Journ. of industr. a. engin. chem. **9**, 748–750 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 1041.

²⁾ Mary Swartz Rose, Louise Mc. Danell Browne, Lucy Gillett, Elizabeth Rothermel u. Helen Coombs; Journ. of Biolog. Chem. **42**, 159 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 207.

³⁾ Erich Schmidt u. Erich Graumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1860 bis 1873 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1473.

⁴⁾ O. Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **94**, 227–270 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 779 bis 781.

⁵⁾ A. W. Schorger u. D. F. Smith, Journ. of industr. a. engin. chem. **8**, 494–499 [1916]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 555.

⁶⁾ W. H. Peterson u. Helen Churchill, Journ. of Amer. Chem. Soc. **43**, 1180–1185 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1430.

⁷⁾ J. P. Street u. E. M. Bailey, Journ. of industr. a. engin. chem. **7**, 853 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 1255.

⁸⁾ P. Qu. Keegan, Chem. News **113**, 85–87 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1251.

⁹⁾ Th. v. Fellenberg, Mitt. f. Lebensmitteluntersuch. u. Hygiene **5**, 225–256 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 942.

¹⁰⁾ A. W. Schorger u. D. F. Smith, Journ. of industr. a. engin. chem. **8**, 494–499 [1916]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 554.

wobei sich die Acetylverbindung, als ölige, schnell hart und körnig werdende Masse ausscheidet. Schmelzpunkt 165—173°. b) Mit krystallisiertem Na-Acetat: 10 g Galaktan werden im übrigen wie bei Verfahren a) verarbeitet. Schmelzpunkt 185—192°. — Die nach beiden Verfahren erhaltenen Acetylderivate erwiesen sich als verschieden¹⁾.

Paraisodextran (Bd. II, S. 57).

Darstellung: Aus dem Peridium des Fruchtkörpers der Trüffelart *Elaphomyces hirtus* kann Paraisodextran gewonnen werden, indem man es wiederholt mit heißem Wasser auskocht, die verseifbaren Substanzen mit verdünnter Schwefelsäure entfernt, den durch Kochen mit 2% Soda gewonnenen Auszug durch Salzsäure fällt²⁾.

Nicht näher bekannte Hemicellulosen.

Vorkommen: Die Cellulose der isländischen Flechte, welche mit 2proz. Kalilauge ausgekocht und frei von Lichenin und Isolichenin war, erwies sich bei der Spaltung mit 6proz. Schwefelsäure bei 2 Atmosphären zu 64% leicht hydrolysierbar, enthält also Hemicellulose. Auch aus Hefe dargestellte Cellulose zeigte einen Gehalt von Hemicellulose von 40,20 bis 62,19%. Nur wenn Cellulose rein vorliegt, kann man entscheiden, ob es sich um Cellulose oder Hemicellulose handelt³⁾.

Der Begriff der Rohfaser und der stickstofffreien Extraktstoffe ist in der Weise zu modifizieren, daß aus ihnen die Hemicellulosen als besondere natürliche Gruppe zusammengefaßt werden⁴⁾.

In blütentragenden Zweigen von Apfelbäumen betrug der Gehalt 21,75—23,70% (auf das getrocknete Ausgangsmaterial berechnet)⁵⁾. — In der Bohne 0,83%⁶⁾.

In den Wurzeln der Spargel, Schwertlilie, Lauch, Ampfer, Rhabarber, Pfingstrose, Meerrettich, Frauenmantel, Luzerne, Möhre, Bärenklaue, Gelbweiderich, Löwenzahn und Wunderblume und in den oberirdischen Teilen von *Anabasis aretioides*. Bei der Hydrolyse wird Galaktose und Arabinose geliefert. Mannose und Fructose konnte nicht nachgewiesen werden⁷⁾.

Physiologische Eigenschaften: Durch Kot (vom Hunde) kann Hemicellulose ausgiebig zu Essig-, Propion-, Buttersäure und inaktiver Milchsäure vergoren werden⁸⁾.

Mykodextran⁹⁾ (Bd. II, S. 59).

Mol.-Gew.: Unbekannt.

Zusammensetzung: $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Vorkommen: Dox¹⁰⁾ bestimmte den Mykodextrangehalt von *Aspergillus-niger*-Kulturen, die unter sonst gleichen Bedingungen verschieden lange Zeit gewachsen waren, und bei denen mehr oder weniger weit fortgeschrittene Autolyse eingetreten war. Die Ausbeute an Mykodextran war für eine gegebene Menge Kulturmedien annähernd dieselbe; der Prozentgehalt nimmt demnach mit abnehmendem Pilzgewicht zu.

Darstellung: Durch Extraktion von *Penicillium expansum* mit heißem Wasser. — Befindet sich in den Extrakten neben Mannit.

¹⁾ A. W. Schorger u. D. F. Smith, Journ. of industr. a. engin. chem. 8, 494—499 [1916]; Chem. Centralbl. 1918, I, 555.

²⁾ G. Issoglio, Gazz. chim. ital. 47, 31—48 [1917]; Chem. Centralbl. 1918, II, 38.

³⁾ E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie 114, 31—38 [1921]; Chem. Centralbl. 1921, III, 1291.

⁴⁾ F. Wille, Landwirtschaftl. Jahrb. 52, 411—430 [1918]; Chem. Centralbl. 1919, I, 387.

⁵⁾ W. E. Totttingham, R. H. Roberts u. L. Lepkowsky, Journ. of Biolog. Chem. 45, 107 [1920]; Chem. Centralbl. 1921, III, 112.

⁶⁾ W. H. Peterson u. Helen Churchill, Journ. of Amer. Chem. Soc. 43, 1180 [1921]; Chem. Centralbl. 1921, III, 1430.

⁷⁾ Anton Stieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie 86, 270—282 [1913]; Chem. Centralbl. 1913, II, 1231.

⁸⁾ T. Shimizu, Biochem. Zeitschr. 117, 227; Chem. Centralbl. 1921, III, 493.

⁹⁾ Arthur W. Dox u. Ray E. Neidig, Journ. of Biolog. Chem. 18, 167—175 [1914]; Chem. Centralbl. 1914, II, 725.

¹⁰⁾ Arthur W. Dox, Journ. of Biolog. Chem. 20, 83—85 [1915]; Chem. Centralbl. 1915, I, 1384.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch amylytische Enzyme nicht angegriffen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes Pulver; löslich in warmem Wasser, leicht löslich in Natronlauge, Salzsäure. $[\alpha]_D^{20} = +251^\circ$ (0,25 proz. Lösung in heißem Wasser). — Der Brechungsindex $n_D = 0,00131$. — Bei der Hydrolyse mit 2 proz. Salzsäure entsteht d-Glucose.

Mykogalaktan.¹⁾

Durch Extraktion mit heißem Wasser wurde aus dem Mycel von *Aspergillus niger* ein Polysaccharid von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ gewonnen. Weißes Pulver, löslich in warmem Wasser; $[\alpha]_D^{20} = +284^\circ$ in 0,5 proz. wässriger Lösung. — Bei der Hydrolyse mit 2 proz. Salzsäure gibt die Verbindung Galaktose; bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Schleimsäure.

Viscosin.²⁾

Zu erhalten durch Fällung mit Alkohol aus den wässrigen Lösungen von *Panus stypticus* Bull. und *Exidia auricula Judae* Fr.²⁾.

Pentosane (Bd. II, S. 60; Bd. VIII, S. 10).

	Pentosen	Pentosan
Vorkommen. In der Trockenhefe ³⁾	3,3 %	2,93%
In dem 19,99% in Alkohol, Äther unlöslichem Teil der Trockenhefe ³⁾	1,5 %	0,93%
In der Gerüstsubstanz von <i>Leuzites sepiaria</i> Sw.	1,5 %	1,5 %
Im Schilfrohr ⁴⁾		25,49%
Steinpilze: In der Trockensubstanz ⁵⁾	2,51%	
In der Zellmembran		4,51%
Trockensubstanz der Blätter der <i>Agave Americana</i> enthält ⁶⁾		7,44%
Im Ragweed-(<i>Ambrosia</i>) Pollen ⁷⁾		7,3 %
Der in Alkohol unlösliche Rückstand der Samen des zu der Klasse der Myotaceen gehörigen Jambulbaumes (<i>Syzygium Jambolana</i>) enthält ⁸⁾		2,1 %
Im Spargel: 100 Teile Zellmembran enthalten in Köpfen, Stielen im ganzen 17,95, 16,40		16,34%
Rhabarberstengel: In der Zellmembran		46,14%
Die Zellmembran enthält		14,50%
Gurke: In 100 Teilen Trockensubstanz		7,21%
In der Zellmembran auf 22,79 Teile		3,89%
In 100 Teilen Zellmembran		17,26%
Von den Pentosen in der Zellmembran ⁹⁾		53,95%
In 100 Teilen trockener Kohlrüben		7,41%
In 100 Teilen Zellmembran ¹⁰⁾		20,67%
In 100 Teilen trockenen Wirsingkohles		10,85%

¹⁾ Arthur W. Dox u. Ray E. Neidig, Journ. of Biolog. Chem. **19**, 235—237 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 906.

²⁾ Julius Zellner, Monatshefte f. Chemie **38**, 319—330 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 1043.

³⁾ Max Rubner, Münchner med. Wochenschr. **63**, 629—631 [1916]; (Chem. Centralbl. **1916**, II, 30).

⁴⁾ Umschau **24**, 380 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 441.

⁵⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1915**, 286—294; Chem. Centralbl. **1916**, II, 940.

⁶⁾ Julius Zellner, Zeitschr. f. physiol. Chemie **104**, 2—11 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 863.

⁷⁾ Frederick W. Heyl, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1470—1476 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 40.

⁸⁾ Merrill C. Hart u. Frederick W. Heyl, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 2805—2813 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 779.

⁹⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1916**, 151—158; Chem. Centralbl. **1919**, II, 19.

¹⁰⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol. phys. Abt. **1916**, 227—236; Chem. Centralbl. **1919**, I, 46.

	Pentosen	Pentosan
In 100 Teilen Zellmembran des Wirsingkohles ¹⁾		18,78%
Spinat: In der Trockensubstanz ¹⁾	8,86%	
In der proteinfreien Zellmembran		24,42%
Von den Pentosen fallen auf die Zellmembran	82,7 %	
Im Saft	4,3 %	
Kopfsalat: In der Trockensubstanz	8,75%	
In der Zellmembran		20,26%
Von den Pentosen fallen auf die Zellmembran	85,26%	
Im Saft	3,29%	
Brunnenkresse: In der Trockensubstanz	5,03%	
In der Zellmembran		15,49%
Wirsingkohl: In der Trockensubstanz	9,63%	
In der Zellmembran		23,48%
Von den Pentosen fallen auf die Zellmembran	76,95%	
Im Saft	13,39%	
Blumenkohl: In der Trockensubstanz	11,33%	
In der Zellmembran		22,11%
Von den Pentosen fallen auf die Zellmembran	72,55%	
Im Saft	9,63%	
Grünkohl: In der Trockensubstanz	10,64%	
In der Zellmembran		26,71%
Von den Pentosen fallen auf die Zellmembran ²⁾	73,59%	
Kartoffel: In der Trockensubstanz	6,24%	
(davon 45,2% Methylverbindungen)		
Zellmembrane des Parenchyms für 100 organische Substanz		5,55%
In 100 Teilen aschefreier Kartoffelschalen	8,55%	
Gelbe Rüben: In 100 organischer Zellmembran		22,31%
Meerrettich: In 100 Trockenteilen	10,49%	
In 26,37 organischer Zellmembran	7,31%	
Zellmembran		24,57%
Schwarzwurzel: Zellmembran ³⁾	24,15%	
Äpfel: In der Trockensubstanz	8,03%	
In der Zellmembran		21,7 %
Äpfelschalen: In der Zellmembran		18,43%
In der Zellmembran der Äpfel	46,09%	
Birnen: In der Trockensubstanz	12,30%	
In der Zellmembran		34,86%
Von den Pentosen fallen auf die Zellmembran	78,21%	
Haselnußkerne: In der Trockensubstanz	2,62%	
In der Zellmembran		24,46%
Dattelnkerne: In der Trockensubstanz	5,92%	
In der Zellmembran		2,85%
Kaffee: In der Zellmembran		6,59%
Apfelsinenschalen: In der Zellmembran		27,82%
Nußschalen: In der Zellmembran ⁴⁾		32,88%
Erdbeeren: In 100 Teilen der Trockensubstanz	8,73 %	
In 100 Teilen Zellmembran		15,94%
In 100 Teilen Erdbeerkernen.		14,6 %

¹⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol. phys. Abt. **1916**, 221—226; Chem. Centralbl. **1919**, I, 46.

²⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol. phys. Abt. **1915**, 219—239; Chem. Centralbl. **1916**, II, 938.

³⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1915**, 193—218; Chem. Centralbl. **1916**, II, 937.

⁴⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1915**, 240—256; Chem. Centralbl. **1916**, II, 939.

	Pentosen	Pentosan
Äpfel: In 100 Teilen der Trockensubstanz		4,82%
Der Zellmembran		0,61%
In 100 Teilen Zellmembran ¹⁾		7,68%
Eichelkerne		3,04%
Eichenschalen		15,69%
Eicheln		4,97%
Bucheckernkerne		3,45%
Bucheckernschalen		12,74%
Bucheckern ²⁾		6,63%
Roßkastanien enthalten (in zwei Proben) 4,75 und		5,44 %
Eicheln ³⁾		3,2 %
Krautige Teile von <i>Adonis vernalis</i> im Blütezustand deutschen Ursprungs enthielten lufttrocken ⁴⁾		14,2 %
Im <i>Dolichos multiflorus</i> nur leichte Spuren vorgefunden ⁵⁾ .		
In <i>Neottia</i>		7,11%
In <i>Monotropa</i>		12,46%
In <i>Cuscuta</i>		8,47%
In <i>Lathraea</i>		7,67%
In <i>Orobancha</i> ⁶⁾		12,91%
In der Sojabohne ⁷⁾		4,94%
In der Bohne ⁸⁾		8,37%
In den Samen von <i>Vicia cracca</i> . Im Rhizom von <i>Menyanthes trifoliata</i> ⁹⁾ .		
	reines Pentosan	Gesamtpentosan
Fichte (<i>Picea excelsa</i>) ¹⁰⁾	11,30%	14,30%
Kiefer (<i>Pinus silvestris</i>)	11,02%	13,25%
Buche (<i>Fagus silvatica</i>)	24,86%	25,88%
Birke (<i>Betula verrucosa</i>)	27,07%	27,91%
Pappel (<i>Populus tremula</i>) ¹⁰⁾	23,75%	24,47%
In der Balsamfichte ¹¹⁾ im ursprünglichen Holz		12,54%
nach der neuen Chlorierungsmethode		7,55%
nach der älteren Chlorierungsmethode		9,33%
In der Aspe im ursprünglichen Holz		20,47%
nach der älteren Chlorierungsmethode		20,32%
nach der neueren Chlorierungsmethode		17,37%
32,7% der Trockensubstanz des Birkenholzes; von 100 Pentosan sind 62,54 Teile kalilöslich, 37,46 kaliunlöslich ¹²⁾ .		
In gesundem Hartholz		7,16%

¹⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1916**, 237—254; Chem. Centralbl. **1919**, I, 47.

²⁾ O. Engels, Landwirtschaftl. Versuchsstation **82**, 93—148 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 730.

³⁾ Julian L. Baker u. Henry F. E. Hulton, The Analyst **42**, 351—355 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 194.

⁴⁾ Frederick W. Heyl, Merrisil C. Hart u. James M. Schmidt, Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, 436—453 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 39.

⁵⁾ J. Pieraerts, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **31**, 112; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1994; **31**, 230—234, 1913; **1914**, I, 269.

⁶⁾ Julius Zellner, Monatshefte f. Chemie **35**, 333—374; [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 492—494.

⁷⁾ J. P. Street u. E. M. Bailey, Journ. of industr. a. engin. chem. **7**, 853 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 1255.

⁸⁾ W. H. Peterson u. Helen Churchill, Journ. of Amer. Chem. Soc. **43**, 1180—1185 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1430.

⁹⁾ P. Qu. Keegan, Chem. News **113**, 85—87 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1251.

¹⁰⁾ Carl G. Schwalbe u. Ernst Becker, Zeitschr. f. angew. Chemie **32**, 229 [1919].

¹¹⁾ Johnsen u. Hovey, Journ. Soc. Chem. Ind. **37**, 132—137 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 512.

¹²⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. phys. Physiol. Abt. **1915**, 71—82; Chem. Centralbl. **1916**, II, 824.

	Gesamtpentosan
In halbverwestem Holz	6,79%
In ganz verwestem Holz ¹⁾	2,96%
In 100 Teilen der Trockensubstanz des Roggenbrotes aus einfach vermahlenem Korn	7,72%
Zellmembran mit	1,89%
In 100 Teilen Zellmembran	33,63%
Des Roggenbrotes aus feucht vermahlenem Korn	8,8 %
Zellmembran mit	3,47%
Des Roggenbrotes aus Roggen mit 65% Ausmahlung	4,16%
In Zellmembran	0,61%
In 100 Teilen Zellmembran	19,42%
Des Roggenbrotes aus 65% ausgemahlenem Roggen und 20% Kartoffelmehl	4,06%
In Zellmembran	0,51%
In 100 Teilen Zellmembran	15,98%
Des Brotes mit 82% Ausmahlung	8,25%
In Zellmembran	2,36%
In 100 Teilen Zellmembran	35,33%
Des Brotes mit 82% Ausmahlung und 20% Kartoffelmehl	7,54%
In Zellmembran	1,67%
In 100 Teilen Zellmembran ²⁾	24,67%
In 100 Teilen organischer Substanz der Kleieschalen waren 36,58% Pentosane. Durch 5% Kali gingen von den Pentosanen 52,9% der Trockensubstanz in Lösung	
Pentosangehalt beim feinsten Reismehl	3,04%
Poliertem Reis	2,86%
Feinstem Maismehl	3,09%
Hirse	3,0 %
Feinstem Weizenmehl	4,68%
Prozentgehalt der Pentosane an Methylverbindungen:	
Äußerste Hülle des Getreidekornes	1,1 %
Kleiehülsen	2,5 %
Vollmehl	10,03%
Feinstes Weizenmehl	14,5 %
Die Zellmembran der Reiskleie enthielt in 100 g	26,95%
100 Teile Mehl bei Erbsen	5,22%
Bei Bohnen	8,36%
Bei Linsen ³⁾	4,92%
In 100 Teilen trockener bei 60 bzw. 67% Ausmahlung bereiteter Gerstengraupe war:	
Pentosan 1,76, 1,49%; in 100 Teilen Zellenmembran waren Pentosane 36,87, 35,11% ⁴⁾ .	

Malzkaffee: In 100 Teilen Trockensubstanz sind

	bei Malzkaffee	im Rückstand	in Lösung
Zellmembran	12,11%	50,00%	3,39%
Davon Pentosane	4,34%	17,16%	1,37%

Mit Gerstenspelzen angestellte Versuche ergaben, daß die nach der Behandlung mit kalter Salzsäure, Alkohol, Äther, ausgeführte Hydrolyse mit 1—2% Schwefelsäure bei 3—4 Atmosphären eine Lösung liefert, die keine wahre alkoholische Gärung lieferte. Die Muttersubstanz dieser Stoffe müssen Pentosane sein⁵⁾.

Furfuroide im Sinne Brauns⁶⁾ konnten in Lösungen von Gerstenspelzen nach Kunz⁵⁾ nachgewiesen werden.

¹⁾ Robert Evstafieff u. Martin William Lisse, Journ. of industr. a. engin. chem. **9**, 284 [1917]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 354.

²⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. phys. Physiol. Abt. **1916**, 165—211; Chem. Centralbl. **1919**, I, 45—46.

³⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1915**, 120—134; Chem. Centralbl. **1916**, II, 825.

⁴⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1916**, 339—350; Chem. Centralbl. **1919**, II, 18.

⁵⁾ Eduard Kunz. Biochem. Zeitschr. **74**, 312—339 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 96.

⁶⁾ Braun, Pharmaceutisch Weekblad **46**, 326 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1608.

Bestimmung: Das Tollenssche Verfahren gibt die besten Resultate, die Destillation muß aber immer mit gleicher Geschwindigkeit durchgeführt werden¹⁾. Zur üblichen Bestimmung der Pentosane wird vorgeschlagen, von der Umrechnung abzusehen und die „Furfurolzahl“ anzugeben²⁾. Die von Jäger und Unger³⁾ vorgeschlagene Verwendung von Barbitursäure zur Fällung des Furfurols gibt bei Vorhandensein von Rohrzucker im Vergleich zum Phloroglucin bedeutend genauere Ergebnisse⁴⁾. Zur quantitativen Bestimmung der Pentosane werden die Pentosane mit einem Gemisch von 90 cem Eisessig und 10 cem Salzsäure (D = 1,19) bei 45—50° in Pentosen übergeführt. Letztere werden dann nach Zusatz von 0,25% Phloroglucin, wobei eine schön rote Lösung entsteht, colorimetrisch bestimmt⁵⁾.

Man destilliert das Untersuchungsmaterial mit Schwefelsäure unter Einhaltung eines konstanten Niveaus im Kolben durch Zugabe von Wasser. Ausfällen des Hydrazons unter Einleiten von Kohlsäure und Bestimmung des Phenylhydrazinüberschusses im aliquoten Teile des Filtrates nitrometrisch unter Verwendung von 10proz. ammoniakalischer Kupfersulfatlösung⁶⁾. Das Phenylhydrazin kann auch jodometrisch bestimmt werden auf Grund der Reaktion mit überschüssiger J-Lösung, die nach E. von Meyer⁷⁾ nach der Gleichung: $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + 2 J_2 = 3 HJ + C_6H_5J + N_2$ verläuft. Wird dieses Verfahren auf das gebildete Furfurol übertragen, so ergibt sich hieraus die Bestimmung der Pentosane und Pentosen⁸⁾.

Physiologische Eigenschaften: Zusammenfassende Wiedergabe der Forschungsergebnisse mit besonderer Berücksichtigung des ernährungsphysiologischen Standpunktes⁹⁾. Im ungegorenen Maisfutter wurden im ganzen ca. 21,8% Pentosane, nur Spuren Methylpentosane gefunden. Bei jeder Gärung wurden 15—20% davon zerstört. Während derselben finden sich Pentosen oder andere in Wasser lösliche, furfurolgebende Stoffe, die wahrscheinlich von Mikroorganismen entstehen¹⁰⁾. Von 100 Teilen Zellmembran der Kohlrüben gingen bei der menschlichen Verdauung freies Pentosan 14,7 verloren. — Von 100 Teilen der trockenen Kohlrübe gingen dabei 14,7 Pentosan verloren¹¹⁾. Es gingen zu Verlust bei der Verdauung von Erdbeeren von 100 Teilen bei den Pentosanen der Zellmembran 42,06¹²⁾. In 100 Teilen der Trockensubstanz war bei Roggenkeimlingen 7,33, bei Weizenkeimlingen 10,29% Pentosan. Bezüglich der Verdaulichkeit beim Hund war der Prozentverlust bei Weizenkeimlingen 49,06, bei Roggenkeimlingen 20,50¹³⁾. In 100 Teilen der Trockensubstanz waren in der Zellmembran bei Roggenkeimlingen 2,55, in Weizenkeimlingen 8,34% Pentosan. — In 100 Teilen Zellmembran von Roggenkeimlingen 32,02, von Weizenkeimlingen 47,82% Pentosan. — Bezüglich der Verdaulichkeit war der prozentuale Verlust an Pentosan in der Zellmembran von Weizenkeimlingen 37,97, von Roggenkeimlingen 34,41¹⁴⁾. Die Ausnutzung im Organismus von 100 Teilen im Mittel (Gerstenbrot) war 37,28%¹⁴⁾. Hund vermag zerkleinerte Birkenholzmasse in gewissen Mengen zu ver-

¹⁾ J. van Haarst u. S. C. S. Olivier, Chemisch Weekblad **11**, 918—925 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1477.

²⁾ Carl G. Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **32**, 125—126 (1919); Chem. Centralbl. **1919**, IV, 232.

³⁾ Jäger u. Unger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4440 [1901]; **36**, 1222 [1902].

⁴⁾ O. Fallada, E. Stein, J. Ravnika, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **43**, 425—432 [1914].

⁵⁾ G. Testoni, Gaz. sperim. agrar. ital. **50**, 97—108 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 865.

⁶⁾ Paul Menaul u. C. T. Dowell, Journ. of industr. a. engin. chem. **11**, 1024—1025 [1919]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 158.

⁷⁾ Meyer, Journ. f. prakt. Chem. [2] **36**, 115 [1887].

⁸⁾ Arthur Robert Ling u. Dinshaw Rattonji Nanji, Biochem. Journ. **15**, 466—468 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1080.

⁹⁾ F. W. Basch, Münchner med. Wochenschr. **64**, 105—109 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 519.

¹⁰⁾ W. H. Peterson, E. B. Fred, J. H. Verhulst, Journ. of Biolog. Chem. **46**, 329 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 121.

¹¹⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1916**, 227—236; Chem. Centralbl. **1919**, I, 46.

¹²⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt. **1916**, 237—254; Chem. Centralbl. **1919**, I, 47.

¹³⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt. **1916**, 123—131; Chem. Centralbl. **1919**, I, 44.

¹⁴⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt. **1916**, 339—350; Chem. Centralbl. **1919**, II, 18.

dauen; Pentosane werden in relativ größerer Menge aufgenommen als Cellulose¹⁾. Der prozentuale Verlust bei der Verdauung des Birkenholzmehles (enthaltend 27,22% der Trockensubstanz) durch Hunde war für Gesamtpentose 66,32, für Pentosan der Zellmembran 65,99²⁾. Die Verluste bei der Verdauung des Birkenholzes durch Hunde waren in Prozent der Zufuhr bei Fleisch mit bzw. 25, 50, 75, 100 Birkenholz für Pentosane: 59,92, 60,47, 55,40, 70,65³⁾.

Methylpentosan (Bd. II, S. 61).

Vorkommen: In der Gerüstsubstanz von *Leuzites sepiaria* Sw. 3,5%⁴⁾. Die Trockensubstanz der Blätter der *Agave americana* enthält Methylpentosane 0,01%⁵⁾. Im Orangepektin 6,0%.

Fichtenholz (<i>Picea excelsa</i>) ⁷⁾	3,00%
Kiefernholz (<i>Pinus silvestris</i>)	2,23%
Buchenholz (<i>Fagus silvatica</i>)	1,02%
Birkenholz (<i>Betula verrucosa</i>)	0,84%
Pappelholz (<i>Populus tremula</i>) ⁷⁾	0,72%
In gesundem Hartholz	2,64%
In halbverwestem Holz	3,56%
In ganz verwestem Hartholz ⁸⁾	6,06%

Bestimmung: Bei der Bestimmung der Methylpentosane wird vorgeschlagen von der Umrechnung abzusehen und die „Methylfurfurzahl“ anzugeben⁹⁾.

C. Pflanzenschleime (Bd. II, S. 65; Bd. VIII, S. 15)

Agar-agar (Bd. II, S. 73; Bd. VIII, S. 15).

Vorkommen: Die an der französischen Küste vorkommenden Algenarten liefern bei der Extraktion im Autoklaven bei 120° Agar-Agar-ähnliche Pflanzenschleime¹⁰⁾.

Darstellung: Besprechung der Gewinnung von Agar-Agar aus asiatischen roten Algen¹¹⁾.

Nachweis: 50 g Fruchtmus werden in warmem Wasser oder 50 g Marmelade in 500 ccm Wasser von etwa 50° gelöst, wenig Aluminiumoxydaufschwemmung zur besseren Abscheidung des Unlöslichen zugefügt und filtriert; der Filtrierrückstand wird mit Wasser von etwa 50° gewaschen, mit dem Filter in einer Porzellanschale mit etwa 50 ccm Wasser einige Minuten gekocht und sofort durch ein Faltenfilter filtriert. Bei einigermaßen wahrnehmbarem Gehalte von Agar wird das Filtrat beim Abkühlen gelatinisiert. Bei einem Gehalte von nur etwa 0,1% Agar muß man das Filtrat vorher einengen¹²⁾.

Physiologische Eigenschaften: Die Züchtung einer Milbe (*Tyroglyphus longior* [Gerv.]) auf Fleischwasserpeptonagar gelang in Gegenwart von Bakterien (*Proteus* X, 19 oder *Bact.*

¹⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt., **1915**, 83—103; Chem. Centralbl. **1916**, II, 824.

²⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt. **1915**, 151—160; Chem. Centralbl. **1916**, II, 826.

³⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt. **1915**, 104—119; Chem. Centralbl. **1916**, II, 825.

⁴⁾ Julius Zellner, Monatshefte f. Chemie **38**, 319—330 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 1043.

⁵⁾ Julius Zellner, Zeitschr. f. physiol. Chemie **104**, 2—11 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 863.

⁶⁾ Th. v. Fellenberg, Mitt. d. Lebensmitteluntersuch. u. Hygiene **5**, 225—256 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 942.

⁷⁾ Carl G. Schwalbe u. Ernst Becker, Zeitschr. f. angew. Chemie **32**, 229 [1919].

⁸⁾ Robert Evstafieff u. Martin William Lisse, Journ. of industr. a. engin. chem. **9**, 284 [1917]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 354.

⁹⁾ Carl G. Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **32**, 125—126; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 232.

¹⁰⁾ C. Sauvageau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **171**, 566—569 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 293.

¹¹⁾ A. Puge, Ind. chim. **6**, 231—234 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 96.

¹²⁾ Albert E. Parkes, Analyst **46**, 239 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 662.

coli commune), nicht aber ohne solche¹⁾. Verstärkt das Flockungsvermögen des menschlichen Blutplasmas²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wird durch die Ra-Strahlung schnell unter Bildung reduzierender Zucker hydrolysiert³⁾.

Algin (Bd. II, S. 75; Bd. VIII, S. 16).

Ist das Calciumsalz der Alginsäure; $[\alpha]_D$ etwa -136° ; gibt bei der Hydrolyse scheinbar nur Pentosen⁴⁾.

Alginsäure.

Erhalten durch Extraktion von *Macrocystis pyrifera* mit 2proz. Sodalösung und Behandlung des Extraktes mit HCl. $[\alpha]_D^{15,5} = -169,2^\circ$; Formel $C_{21}H_{27}O_{10}$; liefert bei der Hydrolyse mittels HCl einen Zucker von den Eigenschaften der 1-Xylose⁵⁾.

Fucosan (Bd. II, S. 76; Bd. VIII, S. 17).

Vorkommen: In Fucusarten des Mittelländischen Meeres⁶⁾.

Physiologische Eigenschaften: Das in den Fucosanblasen der Phaeophyceen unter dem Einfluß des Lichtes von den Chromatophoren gebildete Fucosan ist ein gerbstoffartiger Körper, welcher aber von Eisenchlorid nicht gefällt wird⁷⁾.

Fucin.

Ist das Calciumsalz der Fucinsäure, die bezüglich Fällungsreaktionen völlig mit Alginsäure übereinstimmt, aber im Gegensatz zu ihr mit Jodjodkalium in Gegenwart von Schwefelsäure blau gefärbt wird. $[\alpha]_D =$ etwa -120° . — Gibt bei der Hydrolyse anscheinend nur Pentosen⁴⁾.

Fucoidin⁴⁾ (Bd. VIII, S. 16).

Ist das Calciumsalz einer Säure, der Fucoi'insäure die $[\alpha]_D =$ etwa -220° zeigt, und bei der Hydrolyse Pentosen und Methylpentosan (darunter Fucose) aber keine Galaktose liefert. — Findet sich in *Fucus serratus*, *Fucus vesiculosus*, *Ascophyllum nodosum*, usw.

Laminarin (Bd. II, S. 75; Bd. VIII, S. 16).

Hat keine konstante Zusammensetzung, sondern besteht aus einer Reihe verschiedener, aber nahe verwandter Stoffe, die sich durch Drehungsvermögen, Mol.-Gewicht, Löslichkeit in Wasser, Fällbarkeit durch Alkohol unterscheiden und in verschiedenen Algenarten durch verschiedene Modifikationen vertreten sind⁴⁾. Ist ein Reservestoff.

Vorkommen: Im Frühling wird der Zellsaft der Algen reicher an Laminarin und ärmer an Salzen⁸⁾. Die größte Menge Laminarin fand sich bei *Laminaria saccharina*; etwa 34—40%⁸⁾ der Trockensubstanz. Durch Malzdiastase werden sie verzuckert. Bei der Hydrolyse entsteht anscheinend nur Glucose.

¹⁾ W. Lénárd, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. I. Abt. **84**, 539 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 645.

²⁾ W. Starlinger, Biochem. Zeitschr. **123**, 215—224 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 155.

³⁾ A. Fernau, Biochem. Zeitschr. **102**, 246—250 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 773.

⁴⁾ Harald Kylin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **94**, 337 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 1198.

⁵⁾ D. R. Hoagland u. L. L. Lieb, Journ. of Biolog. Chem. **23**, 287—297 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 299.

⁶⁾ E. Votoček u. B. Röhlich, Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen **41**, 2—3 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 15.

⁷⁾ Harald Kylin, Berichte d. Deutsch. bot. Gesellschaft **36**, 10—19 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 36.

⁸⁾ Louis Lapicque, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **169**, 1426—1428 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 759.

Laminarsäure (Bd. II, S. 75).

Physiologische Eigenschaften: Die Wirksamkeit von Natriumfluorid, Mercurichlorid und von Formaldehyd wird durch die Anwesenheit des Natriumammoniums Salzes der Laminarsäure erhöht¹⁾.

Nicht näher bekannter Schleimstoff aus Laminarien.²⁾

Bei der Hydrolyse der Schleimstoffe von *Laminaria flexicaulis* mit 5% HCl erhält man 2 Zucker, die nach ihren Osazonen als Glucose und Galaktose angesprochen werden können. — Zur Darstellung des Schleimstoffes werden entweder die frischen Algen mit 0,5 proz. NaOH extrahiert und mit Säuren gefällt, oder man läßt die Pflanzen mit Kalkwasser stehen und fällt mit Alkohol³⁾.

Lichenin (Bd. II, S. 76; Bd. VIII, S. 17).

Zusammensetzung: $C_6H_{10}O_5$.

Vorkommen: In *Cetraria islandica*³⁾. In *Lichen islandicus* 59,45%, in *Cladonia rangiferina* 54,03%⁴⁾.

Physiologische Eigenschaften: Durch Kot (vom Hunde) kann Lichenin vergoren werden, wobei Essig-, Propion-, Butter- und opt. inaktive Milchsäure auftreten⁵⁾.

Wird durch diastatische Fermente (Pankreas, pflanzliche Diastase, Speichel) nicht verzuckert⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften. Gelatiniert beim Erkalten des wässerigen Extraktes; zeigt keine Jodreaktion. — Spaltet mit Natronlauge keinen Methylalkohol ab⁶⁾.

Isolichenin (Bd. II, S. 77).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löst sich in Wasser. Gibt auf vorsichtigen Zusatz von Jodlösung eine Blaufärbung⁶⁾.

Lichenoin.³⁾

Zusammensetzung: $C_{12}H_{20}O_{10} + 4 H_2O$.

Vorkommen: In *Cetraria islandica*.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Elastische, allmählich hart werdende Masse. Die wässerige Lösung gibt mit Jod Blaufärbung, ist geschmacklos, vergärt nicht und gibt mit Tannin keine Fällung. $[\alpha]_D^{20} = +202,7^\circ$ in Wasser ($c = 0,944$ wasserfrei). Liefert bei der Hydrolyse d-Glucose und ein Kohlenhydrat $C_6H_{10}O_5$ ³⁾.

α -Lichenidin.⁷⁾

Zusammensetzung: $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Vorkommen: In *Cetraria islandica*.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bräunt sich gegen 240° , bläht sich gegen 250° auf. Schmelzpunkt $270-280^\circ$ zu einer dunkelrotbraunen Masse. Gibt mit Jod keine Färbung. $[\alpha]_D^{25} = +15,4^\circ$ in Wasser ($c = 2$) bei Gegenwart von 1 Mol. Borax, leicht löslich in heißem Wasser. Sehr konz. Lösungen gelatinieren beim Erkalten. Liefert bei der Hydrolyse nur d-Glucose⁷⁾.

¹⁾ A. Hahn, D.R.P. 322 739, Kl. 30i, ausg. 1920; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 492.

²⁾ Z. Gruzewska, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **173**, 52—54 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 48.

³⁾ O. Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **94**, 227—270 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 779 bis 781.

⁴⁾ E. Salkowski, Zeitschr. f. Physiol. Chemie **104**, 105—128 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 957.

⁵⁾ Tomihide Shimizu, Biochem. Zeitschr. **117**, 227 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 493.

⁶⁾ E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **110**, 158 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 595.

⁷⁾ O. Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **94**, 227—270 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 179 bis 781.

D. Pektinstoffe (Bd. II, S. 80; Bd. VIII, S. 18).

Pektin (Bd. II, S. 80; Bd. VIII, S. 18).

Zur Kenntnis der Pektinstoffe. Zusammenfassender Bericht¹⁾.

Th. von Fellenberg unterscheidet drei wichtige Glieder der Pektinreihe: 1. Pektose oder Protopektin, 2. Pektin (Parapektin) und 3. die Pektinsäure.

Die Zusammensetzung der Pektine läßt sich durch die Formel $C_{62}H_{96}O_{52}(COOCH_3)_n(COOH)_{8-n}$ ausdrücken, worin aber noch Abweichungen durch die Art der vorhandenen Zuckergruppe wahrscheinlich sind²⁾.

Vorkommen: In der Zuckerrübe³⁾. Anona Cherimolia Mill. enthält im Fruchtfleisch der naturrellen Frucht 0,12%, in dem der Trockensubstanz 0,452% Pektinstoffe⁴⁾.

Nach Fellenberg bestimmt:

Fichtenholz (<i>Picea excelsa</i>) ⁵⁾	1,22%
Kiefer (<i>Pinus silvestris</i>)	1,11%
Buche (<i>Fagus silvatica</i>)	1,78%
Birke (<i>Betula verrucosa</i>)	1,61%
Pappel (<i>Populus tremula</i>) ⁵⁾	1,82%

Darstellung. Pektinhaltige zerkleinerte Pflanzenteile werden unter Zusatz einer geringen Menge Wassers unter Druck erhitzt, abgepreßt und das Verfahren gegebenenfalls wiederholt. Es wird eine leicht abpreßbare Masse und aus dieser gute Ausbeuten an Pektin gewonnen⁶⁾. Pektinhaltige Pflanzenstoffe werden entsäuert, getrocknet, gedämpft und die durch das Dämpfen löslich gewordenen Pektinstoffe mit einem Lösungsmittel ausgezogen⁷⁾.

Bestimmung: In verschiedenen Pflanzen wird es durch die abspaltbare Menge CH_3OH bestimmt. Methylester aus ätherischen Ölen sollen aber, wenn sie in den Drogen vorkommen, berücksichtigt werden, Lignin und Bassorin werden kaum stören⁸⁾.

Bei der Bestimmung von Pektin nach v. Fellenberg empfiehlt es sich, nicht die Umrechnung des abgespaltenen Methylalkohols auf Pektin vorzunehmen, sondern sich mit der Angabe einer „Methylalkoholzahl“ zu begnügen⁹⁾. Mit der Bestimmung der Pektinstoffe in Produkten der Zuckerfabrikation haben sich Koydl und Stroš¹⁰⁾ befaßt. Im Filterschmutze: Defäkations-, Sulfitations-, und Carbonatations-Filterschmutz wird mit einem Gemisch von 95 proz. Alkohol und HCl (Spez. G.: 1,09) digeriert. Mit Wasser wird dann der Pektin extrahiert, mit Alkohol und HCl niedergeschlagen, getrocknet, gewogen, verascht und wieder gewogen. Pektinstoffe = Niederschlag — Asche¹¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Rohpektin ist nicht einheitlich, sondern besteht regelmäßig aus zwei leicht voneinander trennbaren Substanzen. Die eine davon, in geringeren Mengen auftretend, ist ein linksdrehendes Araban ($[\alpha]_D = -74^\circ$ bis -121°). Die Hauptmenge des Rohpektins besteht aus einer stark rechtsdrehenden Verbindung, die

¹⁾ G. Trier, Schweizer Apotheker-Ztg. **55**, 369—374 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 396.

²⁾ Th. v. Fellenberg, Biochem. Zeitschr. **85**, 118 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 515.

³⁾ Carl Neuberg, Zeitschr. d. Vereins Deutsch. Zuckerind. **1917**, 463—485; Chem. Centralbl. **1917**, II, 682.

⁴⁾ Alessandro Cutolo, Staz. sperim. agrar. ital. **48**, 889—897 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 567.

⁵⁾ Carl G. Schwalbe u. Ernst Becker, Zeitschr. f. angew. Chemie **32**, 229 [1914]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 497.

⁶⁾ Berliner Dextrinfabrik Otto Kützner, F.P. 518 062 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 475.

⁷⁾ Bertie Thomas Percival Barker, A. P. 1 386 224 vom 5. 11. 1919, ausg. 2. 8. 1921; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1141.

⁸⁾ Th. v. Fellenberg, Mitt. d. Lebensmitteluntersuch. u. Hygiene **5**, 225 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 942 u. **7**, 42—61; **1916**, I, 530 u. **8**, 1—29; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1154.

⁹⁾ Carl G. Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **32**, 125—126 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 232.

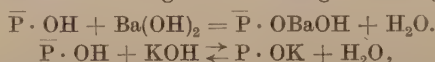
¹⁰⁾ Th. Koydl u. F. Stroš, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **43**, 208 [1914]. Chem. Centralbl. **1914**, II, 1975.

¹¹⁾ T. van der Linden, Mededeelingen van het Proefst. voor de Java-Suikerind. **6**, 205—219 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 698.

sich als das Calcium-Magnesium-Salz der Pektinsäure, einer Estersäure, erwiesen hat¹⁾. In verschiedenen Vorläufen von Rumsorten wird Methylalkohol aufgefunden. Derselbe entsteht nach Lippmann²⁾ nicht durch Gärung oder biologische Prozesse, sondern einfach durch Aufspaltung von Pektinen der Zuckerrohrfasern, die in den verarbeiteten Melassen angenommen werden können³⁾. Pektin aus Äpfeln zeigte schwach saure Reaktion, so daß es 1,5% seines Gewichtes an Natriumhydroxyd sofort neutralisierte. Beim Stehen der wäßrigen Lösung mit überschüssigem Alkali bei Zimmertemperatur wurden in einer 1/2 Stunde weitere 12,35% neutralisiert, weiterhin nur noch Spuren. Beim Ansäuern fiel dann Pektinsäure aus. Bei 80° wurde viel mehr Alkali neutralisiert; die Flüssigkeit wurde dunkel und lieferte keine Pektinsäure mehr. Beim Destillieren von Pektin mit überschüssigem Alkali wurde nicht nur Methylalkohol erhalten, sondern auch Aceton. Dasselbe geschieht nach dem Stehen mit 13,4 proz. NaOH, nachfolgendem Ansäuern und Destillieren. Die Pektine aus Karotten und Steckrüben verhielten sich wie dasjenige aus Äpfeln³⁾.

Pektin aus Citronen gewonnen, war Ausgangsmaterial zu Versuchen der Gelatinierung des Pektins in alkalischen und erdalkalischen Lösungen. Sie kann durch eine Geschwindigkeitsgleichung einer chemischen Reaktion, die durch die Konzentration der reagierenden Substanzen bestimmt ist, ausgedrückt werden, wenn die Anfangskonzentration des Pektins konstant ist.

Diese Reaktionen werden durch folgende Gleichungen wiedergegeben:



Die Tatsache, daß die Konstitution der mit Alkalien und alkalischen Erden entstehenden Verbindungen analog den entsprechenden Verbindungen der Mono- und Disaccharide ist, unterstützt obigen Reaktionsverlauf. Gelatinisiertes Pektin bildet feste Lösungen mit den alkalischen Erden, die mit denen von Kalk und Rohrzucker verglichen werden können⁴⁾.

Protopektin, die hypothetische Pektose Frémys, die 61% des wasserfreien Rübenmarks ausmacht, löst sich beim Erhitzen mit Wasser vollständig und gibt Pektin⁵⁾. Gärtner fand, daß Pektinlösungen nach Bleiessigfällung — Araban enthaltend — linksdrehend sind, aber nach kurzer Säurehydrolyse rechtsdrehend werden und kristallisierte Arabinose liefern. Werden vom Rohpektin die in Lösung mitgegangenen Eiweißsubstanzen und Mineralstoffe abgezogen, so bleiben die 61% Pektose. Außer Glucosecellulose sind sämtliche Kohlenhydrate des Rübenmarks wasserlöslich. Die wässrigen Pektinlösungen eingedampft, gaben durch Alkohol gefällt das Pektin. Nach raschem Trocknen mit Alkohol und Äther wurde es als weißliches Pulver erhalten. — Pektine gaben mit Ba(OH)₂ und Ca(OH)₂ gallertartige Fällungen, die durch Enzyme von Aspergillus niger und Penicillium glaucum usw. verflüssigt werden. Bei der Säurehydrolyse waren: 100 g Mark mit 21 0,5 proz. oder 100 g Pektin mit 1 l 1 proz. Oxalsäure 2 Stunden in gelindem Sieden gehalten, die besten Bedingungen. Bei dieser Hydrolyse und Neutralisation ergab das Pektin a) etwa 20 g kristallisierte Arabinose aus dem hypothetischen linksdrehendem Araban entstanden + 6 g nicht kristallisierten Syrup; b) 6 g Methylalkohol; c) etwa 26 g pentosenfreies, pektinsaures Calcium. Die leichte Hydrolysierbarkeit der Arabinosekomponenten im Pektin, des Arabans, deutet darauf hin, daß letztes gar nicht oder in sehr loser Verbindung mit dem übrigen Pektin vorhanden sein muß⁵⁾.

Protopektin ist der beim Reifen in Pektin übergehende unlösliche Körper in Früchten. Durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren ist der Vorgang künstlich herbeizuführen. — Eine glucosidische Bindung ist im Protopektin nicht anzunehmen. Pektin kommt wahrscheinlich darin nicht an Metall gebunden vor.

Pektin: Im Saft der Früchte; in Wasser kolloidal löslicher, durch Alkohol fällbarer Stoff, der sich aus Protopektin bildet und manchmal die Bildung von Fruchtgelees verursacht. Bisher bekannte Bestandteile des Pektins: Arabinose, Galaktose, Methylpentosen, CH₃OH, der mit Pektinsäure verestert Pektin gibt. Orangepektin hatte die Zusammensetzung: 36,1% Araban, 6,0% Methylpentosan, 49,3% Galaktan und 11,5% CH₃OH; alle Pektine enthalten: Pentosen, Methylpentosen, schleimsäurebildende Gruppen, Carboxylgruppen und Methoxylgruppen.

¹⁾ Felix Ehrlich, Chem.-Ztg. **41**, 197 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 855.

²⁾ Edmund O. v. Lippmann, Biochem. Zeitschr. **106**, 236 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 504.

³⁾ Frank Tutin, Biochem. Journ. **15**, 494—497 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1229.

⁴⁾ Dorothy Haynes, Biochem. Journ. **8**, 553—582 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1140.

⁵⁾ Hermann Gaertner, Zeitschr. d. Vereins Deutsch. Zuckerind. **1919**, 233—272; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 577.

Pektin ist als ein reversibles Kolloid aufzufassen. Niederschläge mit Metallsalzen sind keine Salze des Pektins; dabei ist es besser eine Elektrolytkoagulation anzunehmen. Sehr leicht verseifbar durch NaOH. In faulem Obste, obwohl noch Pektin vorhanden, sind in reichlicher Menge schon Pektinsäure und CH_3OH entstanden¹⁾.

Pektinogen.

Aus verschiedenen Pflanzen läßt sich eine Pektinsubstanz sauren Charakters gewinnen, die in Wasser löslich ist und als Pektinogen bezeichnet wird. Diese verwandelt sich bei Zimmertemperatur in alkalischer Lösung in eine andere saure Substanz, die durch Säuren als in Wasser unlösliches Gel ausgefällt wird: das Pektin²⁾.

Die aus Steckrüben, Erdbeeren, Rhabarberstengeln und Äpfeln hergestellten Pektine stimmten in der Zusammensetzung, bis auf etwas zu niedrige C-Zahlen beim Apfelpektin, überein und für die Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_{16}$. Bei der Destillation mit Salzsäure entsteht Furfurol in einer Menge, die auf eine Pentosegruppe schließen läßt²⁾.

Pektinsäure.

Zusammensetzung. Mit Vorbehalt $\text{C}_{62}\text{H}_{96}\text{O}_{52}(\text{COOH})_8$ ³⁾.

Vorkommen: Nach Fellenberg bestimmt:

Methylpektin in der Trockensubstanz⁴⁾

	Schale	Fleisch
Pastinakwurzel	15,5 %	11,76%
Möhren	11,6 %	7,96%
Kartoffeln	4,15%	0,58%
Gartensteckrübe	16,67%	6,66%
Weißer Rübe		6,85%
Steckrübe		9,08%
Gartenrübe	14,75%	10%
Orangenschalen	25,3 %	—
Apfelschalen	17,3 %	—
Bohnenendosperm		6,34
Bohnenembryo		1,40%
Leinsamenkuchen		2,61%
Palmkernkuchen		0,27%
Haferstroh		0,80%
Wiesenheu		1,20%

Aus Suspensionen von Buchenlaub, Tannennadeln, Luzernenmehl, Haferstrohmehl und Sphagnum acutifolium ist eine Säure zu erhalten, die mit NH_3 lösliche NH_4 -Salze bildet. Durch Fällen mit HCl entsteht ein gelatinöser Körper, die Pektinsäure, und zwar aus Buchenlaub 14%, Luzerne 9,5%, Haferstroh 8%, Sphagnum acutifolium 0,8%. Teilweise liegen diese Pektinsäuren als Ca-Pektinate vor⁵⁾.

-Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Pektinsäure wird aus der Lösung ihres Calcium Magnesium-Salzes durch Fällung mit Alkohol und Salzsäure in Form einer dicken, farblosen Gallerte gewonnen, die beim Behandeln mit Alkohol und Äther zu einem schneeweißen lockeren Pulver zusammentrocknet⁶⁾. Sie enthält noch 0,4—0,6% Asche und zeigt bei 110° wasserfrei gemacht, aus Pektin verschiedenster Wurzeln und Früchten hergestellt, übereinstimmend

¹⁾ Th. v. Fellenberg. Mitt. d. Lebensmitteluntersuch. u. Hygiene **5**, 225—256 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 942.

²⁾ Samuel Barnett Schryver u. Dorothy Haynes, Biochem. Journ. **10**, 539—547 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 877.

³⁾ Th. v. Fellenberg, Biochem. Zeitschr. **85**, 118 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 515.

⁴⁾ Arthur J. W. Hornby, Journ. Soc. Chem. Ind. **39**, T 246 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 801.

⁵⁾ Sven Odén, Berichte d. Deutsch. bot. Gesellschaft **34**, 648—660 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 417.

⁶⁾ Felix Ehrlich; Chem.-Ztg. **41**, 197 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 855.

folgende elementare Zusammensetzung, auf aschefreie Substanz berechnet: 43,70% C, 5,45% H, 50,85% O. Das maximal beobachtete spezifische Drehungsvermögen liegt etwa bei $[\alpha]_D = +220^\circ$. Die aus ihren wässrigen Lösungen mit Alkohol, Bleiessig, Kalkwasser usw. fällbare Pektinsäure verhält sich gegen Lackmus und Phenolphthalein deutlich wie eine schwache Säure. Gegen den letzteren Indicator verbraucht 1 g Pektinsäure im Mittel 15,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge zur Neutralisation. Der Methoxylgehalt der verschiedenen Pektinsäuren beträgt ganz gleichmäßig annähernd 9%. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien ist Methylalkohol leicht abspaltbar. Reine Pektinsäure ist vollkommen frei von Pentosen, trotzdem sie die Tollenssche Pentosenreaktion scharf gibt und auch bei der Salzsäuredestillation beträchtliche Mengen Furfurol bildet. Bei der Oxydation mit Salpetersäure erhält man bis zu 50% Schleimsäure, die auf einen reichen Gehalt der Pektinsäure an Galaktose hindeutet. Die Pektinsäure gibt auch die Tollenssche Naphthoresorcinreaktion stark positiv, die bekanntlich auf Glucuronsäure und deren Isomere charakteristisch ist. — Bei der Hydrolyse der Pektinsäure mit $\frac{1}{2}$ - bis 1 proz. Oxalsäurelösung konnte eine Galaktose-Galakturonsäure isoliert werden (s. d.). Versetzt man die farblose Lösung der reinen Pektinsäure mit überschüssiger Natronlauge in der Kälte, so färbt sie sich stark gelb, bleibt aber zunächst klar. Nach wenigen Minuten tritt plötzlich eine Trübung ein, die durch die ganze Flüssigkeit fortschreitet und unter allmähliche Wiederentfärbung der Lösung scheidet sich in Form feiner schleimiger Flocken das Natriumsalz einer Säure ab. Durch geeignete Behandlung des Salzes mit Salzsäure und weitere Reinigung erhält man nun daraus als amorphes farbloses Pulver eine Säure, die die Zusammensetzung $C_{24}H_{34}O_{25}$ besitzt und als eine Tetra-Galakturonsäure (s. d.) aufzufassen ist¹⁾.

Schwache Säure, die CO_2 aus ihren Salzen austreibt. In reinem Zustande ein weißes, ziemlich lösliches Pulver. Elektrolyten beeinflussen sehr die Löslichkeit, ebenso jede Verunreinigung. Wird koaguliert als Gallerte oder Flocken, je nach den Umständen. — Nach Tschirch ist das Fruchtgelee eine feste Lösung von Pektin in Zuckerlösung. Also zur Geleebildung ist auch Gegenwart gewisser Salze und vielleicht auch noch anderer Bestandteile des Fruchtsaftes nötig. Freiwillige Gerinnung der Fruchtsäfte ist der Geleebildung ähnlich, aber ein damit nicht zu verwechselnder Vorgang²⁾.

Besitzt nach Gaertner³⁾ die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O_{12}$.

Nach halbstündigem Kochen mit 1 proz. Schwefelsäure auf $3\frac{1}{2}$ –5 Atmosphären ergab die Säure einen schon in der Kälte stark reduzierenden Körper. Die Schleimsäurereaktion zeigte Galaktose als Bestandteil der Säure. Doch konnte krystallisierte Galaktose nur in sehr geringem Maße aus Rübenpektin gewonnen werden. Mandel und Neuberg⁴⁾ berichten, daß die Naphthoresorcinreaktion nicht nur von der Glucuronsäure, sondern auch von anderen Oxy-säuren gegeben wird, und da die freie Pektinsäure bis über 80% Schleimsäure gibt, so folgert Gaertner, daß im Hydrolysat der Pektinsäure ein Isomeres der Glucuronsäure, die Galakturonsäure, vorliegt.

Pektinsäure (also Galaktose-Galakturonsäure) ist ziemlich unempfindlich gegen Kochen mit Wasser und bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren. Gaertner wirft die Frage auf, ob das Pektin im Protopektin an Metall (Ca, Mg) gebunden ist, oder ob die COOH-Gruppen lacton-, äther- oder esterartig so gebunden sind, daß erst durch Hydrolyse die durch freies COOH bewirkte saure Reaktion zutage tritt. Die aus Rübenmark isolierte Pektinsäure (Galaktose—Glucuronsäure) konnte auch in anderen Pektinstoffen, z. B. von Zwetschgen, Äpfeln, festgestellt werden⁵⁾.

Derivate: Die Alkalisalze sind leicht löslich, werden durch überschüssige Lauge oder Alkalisalze gefällt⁶⁾.

Bariumsalze⁵⁾ $Ba_4(C_{70}H_{96}O_{68})$. Durchscheinende Gallerte; $Ba_2C_{70}H_{100}O_{68}$. Weniger zusammenhängendes Koagulum, trocknet zu harter hornartiger Masse ein.

Calciumpektinate. Aus zerkleinertem Pflanzenmaterial gewonnene Suspensionen enthalten in wechselnder Menge Pektinsäuren, welche teilweise als Ca-Pektinate vorliegen⁶⁾.

Kupfersalz⁵⁾: $Cu_7(C_{70}H_{97}O_{63})_2$.

¹⁾ Felix Ehrlich, Chem.-Ztg. **41**, 197 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 855.

²⁾ Th. v. Fellenberg, Mitt. d. Lebensmitteluntersuch. u. Hygiene **5**, 225–256 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 942.

³⁾ Hermann Gaertner, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1919**, 239–272; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 579.

⁴⁾ Mandel u. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **20**, 13, 148 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1209.

⁵⁾ Th. v. Fellenberg, Biochem. Zeitschr. **85**, 118 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 515.

⁶⁾ Sven Odén, Berichte d. Deutsch. bot. Gesellschaft **34**, 648–660 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 417.

Pektose (Bd. II, S. 85).

Aus Rübenzuckermark. Ist unlöslich in kaltem Wasser, merklich löslich in warmem Wasser von über 80°, völlig löslich beim Erhitzen mit Wasser, wobei Pektin entsteht, das sich wenig von der Pektose unterscheidet. — Das Pektin ist rechtsdrehend, enthält etwa 5% Methylalkohol und besteht aus Araban und Pektinsäuremethylester. — Letzteres wird durch Alkalien glatt, durch Säuren langsamer gespalten. — Die Pektinsäure treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus, ist widerstandsfähig und wird erst bei 4—5 Atmosphären durch verdünnte Schwefelsäure in Galaktose und Galakturonsäure gespalten¹⁾.

E. Huminsubstanzen (Bd. II, S. 99; Bd. VIII, S. 20).

Humine (Humusstoffe).

Über Humine und Huminsäuren²⁾.

Bildung. Über Huminbildung aus verschiedenen Aminosäuren in Gegenwart von Formaldehyd und Salzsäure siehe Gortner und Holm³⁾. Herkunft des bei der Säurehydrolyse der Eiweißkörper gebildeten Humins in Gegenwart von Kohlenhydraten und Aldehyden⁴⁾. Ein Zusatz von Histidin vergrößert die Bildung des Humins nicht, und ist infolgedessen kein Faktor der Huminbildung. Die Absorption von Ammoniak durch die stickstoffhaltigen Humine aus Kohlenhydraten gebildet, ist kein wichtiger Faktor der Humin-Stickstoff-Bildung⁵⁾. Durch Einwirkung reduzierender Zucker auf Aminosäuren entstehen synthetische Huminsubstanzen⁶⁾. Die Bildung des natürlichen Humins hat man nach Marcusson⁷⁾ so aufzufassen, daß aus Cellulose durch Hydrolyse Lävulose und aus dieser neben Lävulinsäure, Oxymethylfurfurol entsteht, das dann aufgespalten und weiter umgewandelt wird⁷⁾.

Über Bildung der Humusstoffe und Beziehungen zum Pflanzenleben und Boden⁸⁾. Die Bildung von Humus geht im Laboratorium und im Boden in zwei Perioden vor sich: Zuerst bildet sich, wenn z. B. eine Rohrzuckerlösung mit Oxalsäure oder 3proz. Salzsäure erhitzt wird ω -Oxymethylfurfurol, aus dieser Lösung scheidet sich beim längeren Stehen im Lichte ein im 4proz. Ammoniak löslicher Niederschlag vom Humus⁹⁾.

Die Identität der künstlichen aus Aminosäuren und Zuckern entstehenden Huminsubstanzen mit den Naturprodukten wird von Maillard bewiesen¹⁰⁾. Wahrscheinlich stammt der Huminstickstoff der Proteinhydrolyse aus dem Tryptophankern¹¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften. Aus meruliuskrankem Fichtenholz isolierte Wehmer¹²⁾ folgende stickstofffreie Substanzen. Humin I. Braunschwarzer, glänzender, harter Lack, welcher durch heißes Wasser extrahierbar ist. — Die Zusammensetzung berechnet auf aschefreie Substanz ist 46,42% C; 6,02% H; 47,45% O. — Humin II. Kohlenartiges, mattes Pulver aus mikroskopischen Körnchen bestehend, durch heißes Wasser extrahierbar. Die Zusammensetzung war 51,6% C; 5,6% H; 42,83% O. — Humin III. Glänzend schwarz-

¹⁾ H. Gaertner, *Centralbl. f. Zuckerind.* **28**, 781 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 419.

²⁾ J. Marcusson, *Mitt. d. k. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde* **37**, 273—276 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 575.

³⁾ Ross Aiken Gortner u. George E. Holm, *Journ. of Amer. Chem. Soc.* **42**, 821 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 485.

⁴⁾ Ross Aiken Gortner, *Journ. of Biolog. Chem.* **26**, 177 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 657.

⁵⁾ Ross Aiken Gortner u. Morris J. Blish, *Journ. of Amer. Chem. Soc.* **37**, 1630—1636 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1915**, II, 616.

⁶⁾ L. C. Maillard, *Comptes rendus des sciences* **154**, 66 [1912]; *Chem. Centralbl.* **1912**, I, 717; **1913**, I, 648; II, 31; **1916**, II, 1000.

⁷⁾ J. Marcusson, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **54**, 542—545 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 792.

⁸⁾ S. L. Jodidi, *Journ. Frankl. Inst.* **176**, 565—573 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 287.

⁹⁾ V. A. Beckley, *Journ. of agricult. science* **11**, I, 69. *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 252.

¹⁰⁾ L. C. Maillard, *Ann. Chim. [9]* **7**, 113—152 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 971.

¹¹⁾ Ross Aiken Gortner u. Morris J. Blish, *Journ. of Amer. Chem. Soc.* **37**, 1630 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1915**, II, 616.

¹²⁾ C. Wehmer, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **48**, 130—134 [1915].

braun, unlöslich in Wasser, extrahierbar mit 2proz. Sodalösung. — Daraus fällbar mit Säuren in flockigen Massen. Zusammensetzung 64,1% C; 7,95% H; 27,95% O. — Unlöslicher torfiger Rückstand von III. Kompakte braune Masse, mikroskopisch besitzt es fast unveränderte Holzstruktur. — Zusammensetzung 60,5% C; 9,35% H; 30,14% O. — Die Präparate I—III zeigen die Reaktionen der Huminkörper, sie verbrennen zu gut verglimmender Kohle, die stets Asche hinterläßt. Der Gehalt an Huminen ist Grund der sauren Reaktion jeden pilzkranken Holzes. — Die Zersetzung des Fichtenholzes durch Merulius kann wie folgt gegeben werden: 100 Teile Holzsubstanz liefern 50 Teile Kohlensäure, Wasser und Pilzsubstanz, 50 Teile morsche Substanz, davon ist in Wasser löslich 15% = Humin I und II, alkohollöslich 35% = Humin III und anderer, und 50% unlösliche unveränderte Holzsubstanz¹⁾.

Huminsäuren (Humussäuren) (Bd. II, S. 102; Bd. VIII, S. 20).

Über Humussäuren²⁾.

Über die Konstitution der Huminsäuren³⁾.

Bildung: Einfluß der Gerbsäuren bei der Bildung der Humussäuren⁴⁾. Über synthetische Huminsäuren aus Phenol, Brenzcatechin und Hydrochinon⁵⁾.

Physiologische Eigenschaften: Bei flacher Unterbringung im Boden wirkten 50 kg Gesamtstickstoff in Form von Ammonhumat gleich gut wie 50 kg Ammoniakstickstoff in Form von Ammonsulfat. Durch tiefes Unterbringen wurde namentlich die Wirkung von Ammonsulfat verbessert⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die nach Ehrenberg und Bahr dargestellte Humussäure ist nicht einheitlich, sondern nur zum Teil löslich in Pyridin⁷⁾. R. S. Potter⁸⁾ bezweifelt die Angaben von E. Truog⁹⁾¹⁰⁾, die in Widerspruch mit der Theorie sind, betreffs der Acidität von Humussäuren. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf in Wasser aufgeschwemmte Sphagnum, humifizierten Sphagnumtorf und humifizierten Laubtorf läßt sich eine Adsorption von Ammoniak feststellen. — Bei den humifizierten, dunkelgefärbten Stoffen tritt gleichzeitig eine starke Salzbildung auf, welche schon bei einer Konzentration von 0,01 normal Ammoniak die Absorption in ihrem Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit überwiegt. Bei den Sphagnum ist die Salzbildung im Vergleich dazu ziemlich unbedeutend¹¹⁾.

In Alkalien ist Humussäure mit tiefbrauner Farbe löslich, Alkalicarbonate wirken in gleicher Weise, während die anderen Alkalisalze mit Ausnahme der Phosphate, Silicate und Sulfide ohne Einwirkung sind, dagegen wirksam in Gegenwart von Calciumcarbonat, infolge Umsetzung von Alkalicarbonat und Kalksalz¹²⁾. — Die gleichen Verhältnisse treten ein bei Ersatz der Humussäure durch Kieselsäure, bemerkbar durch Lösung der letzteren. — Calciumphosphat wirkt wie Calciumcarbonat, ebenso Calciumsilicat. — Kaliumsalze geben mit Calciumcarbonat Kaliumcarbonat, welches mit Humussäure oder gelatinöser Kieselsäure lösliche Humate und Silicate bildet, welche kolloidal werden können in Gestalt von erdalkalischen in Bodenflüssigkeit wenig löslichen Doppelsalzen. Das wasserlösliche Monocalciumphosphat

¹⁾ C. Wehmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 130—134 [1915].

²⁾ Br. Tacke, A. Deusch u. Th. Arnd, Landwirtschaftl. Jahrb. **45**, 195 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 2067.

³⁾ J. Marcusson, Zeitschr. f. angew. Chemie **31**, 237 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 314.

⁴⁾ W. Moeller, Der Gerber **1916**, Nr. 1000 I. 5., u. 1003 I. 6.; Collegium **1916**, 330, 356; Chem. Centralbl. **1916**, II, 856 u. Collegium **1916**, 385, 452; Chem. Centralbl. **1917**, I, 30, 440.

⁵⁾ Wilhelm Eller u. Käte Koch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 1469 [1920].

⁶⁾ O. Lemmermann u. H. Wiesmann, Fühlings Land.-Ztg. **69**, 281 [1921]; Centralbl. f. agric. Chemie **50**, 205; Chem. Centralbl. **1921**, III, 746.

⁷⁾ V. A. Beckley, Journ. of agricult. science **11**, I, 66 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 252.

⁸⁾ R. S. Potter, Journ. of industr. a. engin. chem. **9**, 1072—1073 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 219.

⁹⁾ E. Truog, Journ. of industr. a. engin. chem. **8**, 341—345 [1916]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 468.

¹⁰⁾ E. Truog, Journ. of industr. a. engin. chem. **9**, 1072—1073 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 219.

¹¹⁾ Sven Odén, Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi **5**, Nr. 15 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 1385.

¹²⁾ Martin u. Wirbel, Annales de Chim. analyt. appl. [II] **1**, 246 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 896.

reagiert direkt mit Kalium oder Calciumhumat unter Bildung von Phosphohumaten, mit Carbonaten zunächst unter Bildung von neutralem Phosphatniederschlag, welcher in Gegenwart von Alkalisalzen und Humussäure lösliche Doppelposphophumate des Kalium und Calcium unter Bildung von Phosphohumaten bildet. Die Schnelligkeit der Umsetzung hängt vom Feinheitsgrad der Mahlung ab¹⁾. Eine aus reinem Torf mit Alkali gewonnene Humussäure erwies sich als echte zweibasische Säure, die mit allen Basen einfache Salze bildet. — Aus der Zusammensetzung kann auf ein Mol.-Gewicht von etwa 680 geschlossen werden. — Die Alkaliumate können mit Kochsalzlösung gefällt werden, bis auf einen kleinen Teil, der nur mit Säuren als braunes Pulver gefällt werden kann. — Mit Natriumsulfid bzw. Natriumsulfit wurde eine lösliche Sulfitverbindung gewonnen, die mit organischen Basen reagiert¹⁾.

Die Eigenschaften der in den sog. Humuskolloiden enthaltenen Säuren weisen auf eine drei- oder vierbasische Säure hin. Diese gibt aber keine dementsprechend gebauten Salze, dessen Grund auf der Tatsache beruht, daß sie amorph ist, und mit ihren Salzen in allen Verhältnissen feste Lösung zu bilden vermag. Die Affinität der Säure zu einer bestimmten Base ist daher eine mit dem Grad der Sättigung sich stetig ändernde Größe, die für vollkommene Sättigung sehr klein ist, bei Abspaltung der Base aber rasch wächst. Aus dieser Tatsache erklärt sich die Fähigkeit der Humussäure, starke Säuren, wie HCl, H₂SO₄ usw. in Freiheit zu setzen. Die Säurenatur der Humussäure ist bewiesen aus ihrem Verhalten gegenüber NH₃. Es neutralisiert NaOH. Dieses Salz verhält sich bei der Verdünnung wie das Salz einer 3- oder 4-basischen Säure²⁾.

Eine Schutzwirkung von Humus auf Tone im Sinne von Th. Schloesing ist zweifellos vorhanden. Sie ist von gleicher Größenanordnung wie die anderer Schutzkolloide, wird aber durch die große Elektrolytempfindlichkeit der Humuskolloide größeren Elektrolytkonzentrationen gegenüber begrenzt. Die Schutzwirkung ist gegenüber verschiedenen Tönen spezifisch³⁾.

Humalsäure.

Popp⁴⁾ hat nach dem Verfahren von P. Brat ein partielles Abbauprodukt der Humussäure dargestellt. Aus dem Salz stellte er folgendermaßen die durch ihn Humalsäure genannte Substanz dar: Die wässrige Lösung des Salzes gibt mit Bleiacetat einen weißgrauen, flockigen Niederschlag. Wird dieser in Wasser verteilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, so hinterbleibt beim Eindampfen des Filtrates eine hellbraune lackartige Masse, leicht löslich in Alkohol und Wasser. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wird mit Oxalsäure gefällt und das Calcium abgeschieden. Durch Eindampfen der wäßrigen Lösung im Vakuum wird die Essigsäure entfernt. Die Trennung der Säure vom Calciumoxalat geschieht mit Hilfe von Alkohol. Die zunächst braune Lösung wird durch Tierkohle entfärbt. Die reine Säure ist eine schwach gelb gefärbte, balsamartige Masse, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol, reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung. Mit Ferrichlorid und 10% Natronlauge oder Ammoniak entsteht eine charakteristische blutrote Färbung. Das Äquivalentgewicht ist rund 350. Die Elementaranalyse gibt folgende Zahlen: 43% C; 6% H; 51% O; leicht oxydierbar. In Kaliumpermanganat in wässriger Lösung wird Kohlendioxyd entwickelt. Die Säure scheint den Zuckerarten nahezustehen und ist auch zum Teil vergärbbar. Ihre Lösungen sind nicht kolloidal, sondern echt. Die Säure ist aus allen Torfarten herstellbar, dagegen nicht aus humoser Braunkohlé. Technische Bedeutung hat sie als Reduktionsmittel, und medizinische durch das leicht lösliche Calciumsalz. Die Säure gibt in Alkohollösung mit Phenylhydrazin einen Niederschlag, der unlöslich in Alkohol ist und feine seidenglänzende Krystallnadeln, Schmelzp. 168°, bildet. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkalien und Säuren. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Alkohol einen neuen krystallinischen Körper. Schmelzp.: 215°. Carbonate und Hydroxyde von Schwermetallen sind in der Säure löslich unter Bildung von sauren Salzen. Alle Salze sind löslich in Wasser, krystallisieren nicht, können aber durch Alkohol gefällt werden⁴⁾. —

¹⁾ Friedrich Fuchs, Chem.-Ztg. **44**, 551 [1920].

²⁾ P. Ehrenberg u. Fr. Bahr, Journ. f. Landwirtschaft. **61**, 427—485, [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 287. — Odén, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 651 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1496. — Baumann, Gully, Mitteil. d. kgl. bayr. Moorkulturanstalt **1911**, Heft 4; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1495.

³⁾ Sven Odén, Journ. f. Landwirtschaft. **67**, 177—208 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 786.

⁴⁾ N. Popp, Brennstoff-Chemie **1**, 58 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 40.

Stärke, Dextrine, Kohlenhydrate der Inulingruppe, Cellulosen usw.

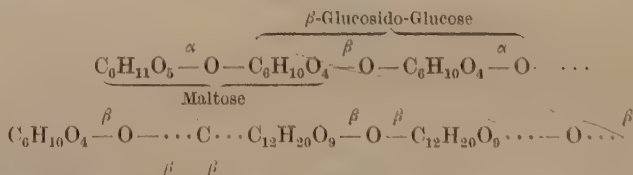
Von
Géza-Zemplén-Budapest.

Stärkearten.

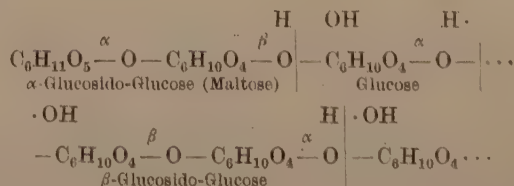
Stärke (Bd. II, S. 114; Bd. VIII, S. 23).

Über den Stand der Stärkechemie in 1914¹⁾. Zusammenfassung einiger im Zeitraum 1904 bis 1915 erschienenen Arbeiten über den Aufbau von natürlich vorkommenden Stärkearten²⁾.

Konstitution: Da die Stärkemoleküle ausschließlich aus Maltosekomplexen bestehen, so ergibt sich der Schluß, daß in ihm jede zweite Bindung, welche zwei glucosidbildende Glucosidreste verbindet, der α -Konfiguration entspricht. Da nun die Stärkemoleküle durch Amylasen nicht weiter als zu Maltose abgebaut werden können, und die saeccharifizierende Amylase ein β -Enzym ist, so ist es nach Friedrichs sehr wahrscheinlich, daß jede zweite Bindung zwischen den glucosidbildenden Glucosidresten der Stärke der β -Konfiguration entspricht. Unter Zugrundelegung dieser Annahmen lassen sich die Formeln der Stärkemoleküle wie folgt schematisieren:



Die Dicarboxylbindung —O— kann natürlich ihre Stellung auch direkt am äußersten Maltoserest haben. Wenn diese Formel auch eine Erklärung dafür gibt, daß Maltose das einzige Endprodukt bei der Einwirkung von Amylase ist, so gestattet sie andererseits die Annahme, daß Maltose das einzige Disaccharid ist, welches sich bei der Spaltung unter Einwirkung der Wasserstoffionen bildet. Diese Spaltung kann teils zwischen zwei Maltoseresten, teils zwischen zwei maltosebildenden Glucosidresten stattfinden. Das folgende Schema zeigt, daß das Spaltungsprodukt beim Unterbrechen der Reaktion, bevor die ursprünglichen Disaccharide völlig in Glucose verwandelt werden, drei Zuckerarten enthalten kann, nämlich Glucose, eine α -Glucosidoglucose (Maltose), und eine β -Glucosidoglucose (wahrscheinlich Isomaltose).



¹⁾ Hans Pringsheim, Landwirtschaftl. Versuchsstation **84**, 267 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 565.

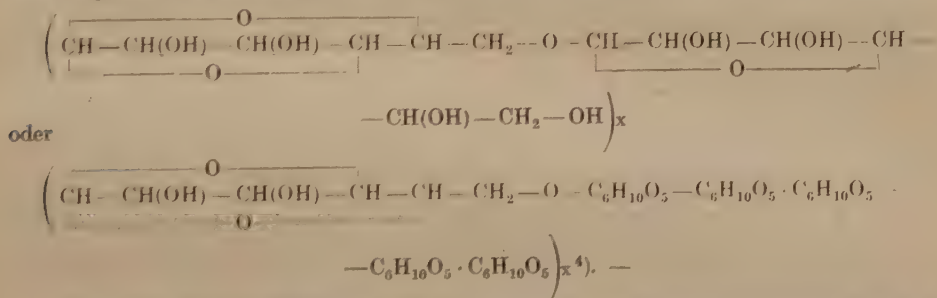
²⁾ A. Reyhler, Bull. de la soc. chim. Belgique **29**, 113—118 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 762.

Es hat sich herausgestellt, daß bei der Wasserstoffionenhydrolyse wirklich eine β -Glucosidoglucose entsteht, und diese mit Fischers Isomaltose identisch ist¹⁾.

Über den Aufbau der Stärke²⁾.

Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts der Stärke³⁾. Nimmt man an, daß das Stärkemolekül aus einer Kondensierung von n Glucosemolekülen unter Wasseraustritt hervorgeht, so erhält man für die Stärke die Formel $(C_6H_{12}O_6)_n - (H_2O)_{n-1}$, also das Mol.-Gewicht $18(9n - 1)$. Bei glattem Verlauf der Hydrolyse Stärke $\rightarrow$ Glucose müßten aus 1 Mol. Stärke n Moleküle Glucose gebildet werden. Durch Bestimmung der Gewichtsmenge Glucose (W_1), die bei vollständiger Hydrolyse von W g Stärke erhalten wird, könnte also n und damit das Mol.-Gewicht der Stärke ermittelt werden $\left((W : 18(9n - 1)) = W_1 : 180n; \text{ also } n = \frac{W_1}{10W - 9W_1} \right)$. Die experimentelle Ausführung der Methode scheiterte bisher an der Unmöglichkeit, einen geeigneten Katalysator zu finden⁴⁾.

Durch Methylierung der Stärke mit Methyljodid und Silberoxyd in Wasser, wurden auf 6 Kohlenstoffatome 1 Methoxyl eingeführt. Mit Barytwasser und Dimethylsulfat ließen sich auch bei noch so großem Überschuß nur 2 Hydroxylgruppen methylieren⁴⁾. — Eine vollständige Überführung der Methylostärke in den Trimethyläther mit Dimethylsulfat und Alkali oder mit trockenem Methyljodid und Silberoxyd gelang nicht. Bei der Methylierung mit Methyljodid und Silberoxyd bei 65°, mit Barytwasser und Dimethylsulfat bei 90–100°, durch Natronlauge und Dimethylsulfat bei 60° findet keinerlei Auflösung glucosidischer oder ätherartiger Bindungen statt. — Die so erhaltenen leicht löslichen Methylostärken besitzen in Wasser und Phenol ein Mol.-Gewicht von durchschnittlich 900–1200. — Es sind daher in der Stärke höchstens 6, vielleicht aber weniger Glucosemoleküle glucosidisch oder ätherartig gebunden. — Die Methylostärke ist zum größten Teil ultrafiltrierbar, zum Teil kolloidal und läßt sich durch Ausfrieren oder Erhitzen ihrer Lösungen namentlich in Chloroform und Bromoform wieder polymerisieren. Als Zwischenstufe zwischen dem Stärkekristall und dem Stärkemolekül muß daher eine „assoziierte Stärke“ existieren. — Jedenfalls ist Stärke mit großer Wahrscheinlichkeit ein Polymeres eines aus nur wenigen Monosacchariden zusammengesetzten Anhydrozuckers entsprechend etwa folgenden Formelbildern:



Da Stärke bei der Behandlung mit Acetyl bromid sowie Acetobrommaltose liefert, wie Maltose selber, so ist dadurch erwiesen, daß 100% Maltose in der Stärke vorgebildet werden und daß in der Stärke eine Kette von glucosidisch gebundenen Glucosemolekülen nicht enthalten sein kann⁵⁾.

Aus den Zahlen der Verbrennungswärme der Glieder der Amylosereihe folgt, daß die Stärke ein Glied einer mit den α -Amylosen isomeren Polymerisationsreihe des Maltoseanhydrids ist, und nicht höher polymer als Octaamylose sein kann⁵⁾.

Sowohl die Beziehungen der Stärke zu den Amylosen als auch die Mol.-Gewichte der Methylostärken und der löslichen Stärke weisen darauf hin, daß die Stärke als di- oder trimeres Maltoseanhydrid aufzufassen ist⁵⁾.

¹⁾ Oskar v. Friedrichs, Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi **5**, Nr. 2; Chem. Centralbl. **1914**, I, 760.

²⁾ Hans Pringsheim, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **27**, 4–10 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 634.

³⁾ Cecil L. Horton, Chem. News **108**, 177 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1960.

⁴⁾ P. Karrer u. C. Nägeli, Helv. chim. acta **4**, 185 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 935.

⁵⁾ P. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz u. A. Wälti, Helv. chim. acta **4**, 678 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 320.

Weiteres über Konstitution der Stärke¹⁾. (Siehe auch Cellulose S. 283).

Vorkommen: Das Mehl der Rhizome des Adlerfarnes (*Pteris aquilina* L.) enthält 46,00% Stärke. Die Bitterkeit des Mehles ist durch Auswaschen zu beseitigen (ausgezeichnetes Futtermittel)²⁾. Der Stärkegehalt der Wurzelstöcke der *Typha latifolia* ist nach Loges u. Thoms 46,06 bzw. 29,85% im getrockneten Wurzelstock. Mikroskopische und mikrochemische diagnostische Merkmale. Die beiden Formen, in denen die Stärke vorkommt und die Inkluden, welche mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Schwefelsäure sichtbar gemacht werden können³⁾. Der Stärkegehalt des in Italien heimischen Arten *Arum maculatum* und *Arum italicum*, und zwar bei zweijährigen Rhizome war 20,70%, bei dreijährigen Rhizome 21,74%⁴⁾.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand der Samen des Jambulbaumes (*Syzygium Jambolana*, Myrtaceae) enthält 41,4% Stärke⁵⁾. Der Stärkegehalt der Samen von *Vicia Faba* L. var. minor von 5 verschiedenen Zuständen der Reife betrug in Prozent: 8,53, 21,24, 48,08, 47,87, 47,91 bezogen auf das Trockengewicht⁶⁾. In den Samen von *Vicia cracca* 30%⁷⁾. In der Trockensubstanz der Früchte von *Cicer arietinum* L. 50,32%⁸⁾. In der Sojabohne 0,50%⁹⁾. Der Stärkegehalt der Bohne schwankt von Jahr zu Jahr: 1917: 35,2%; 1919: 50,54%¹⁰⁾.

Bei Topinambur enthalten 100 g frisches Material in:

Blattparenchym	1,84	} g Stärke
Sekundärnerven	1,93	
Mittelnerven	0,93	
Blattstiel	0,50	
Stengelspitze	—	
Stengelmittle	—	
Stengelbasis	0,00	
Pfahlwurzel	0,00	
Wurzelsprossen	0,00	
Kleine Knollen (1 g)	0,00	
Große Knollen (10—20 g)	0,00	

Bei Cichorie enthalten 100 g frisches Material in:

Kelchsaum	0,50	} g Stärke ¹¹⁾
Nerven	0,25	
Blattstiel	0,00	
Wurzel	0,00	

Im *Dolichos multiflorus*: 80,58%¹²⁾. Krautige Teile von *Adonis vernalis* im Blütezustand deutschen Ursprungs enthielten lufttrocken Stärke: 1,1%¹³⁾. In *Neottia*, *Cuscuta*, *Orobanch*; in *Lathraea* mit Amylodextrinstärke 15,76% der Trockensubstanz¹⁴⁾.

¹⁾ P. Karrer u. H. Hoffmann, *Helv. chim. acta* **4**, 264 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 936. — P. Karrer, *Helv. chim. acta* **3**, 621 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 880.

²⁾ Ass. Zlataroff, *Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel* **35**, 483—484 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, II, 70.

³⁾ Ludwig Kofler, *Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel* **35**, 266—272 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 374.

⁴⁾ E. Pantanelli, *Staz. sperim. agrar. ital.* **51**, 69—81 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 851.

⁵⁾ Merrill C. Hart u. Frederick W. Heyl, *Journ. of Amer. Chem. Soc.* **38**, 2805—2813 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 779.

⁶⁾ A. Blagowjeschtschenski, *Journ. Russ. Phys.-Chem. Gesellschaft* **47**, 1529—1532 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1916**, II, 231.

⁷⁾ P. Qu. Keegan, *Chem. News* **113**, 85—87 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, I, 1251.

⁸⁾ Ass. Zlatarow, *Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel* **31**, 180—183 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, I, 1154.

⁹⁾ J. P. Street u. E. M. Bailey, *Journ. of industr. a. engin. chem.* **7**, 853 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1915**, II, 1255.

¹⁰⁾ W. H. Peterson u. Helen Churchill, *Journ. of Amer. Chem. Soc.* **43**, 1180—118 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 1430.

¹¹⁾ H. Colin, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **166**, 224—227 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, I, 747.

¹²⁾ J. Pieraerts, *Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist.* **31**, 112 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1913**, II, 1994 u. **31**, 230—234 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 269.

¹³⁾ Frederick W. Heyl, Merrill C. Hart u. James M. Schmidt, *Journ. of Amer. Chem. Soc.* **40**, 436—453 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 39.

¹⁴⁾ Julius Zellner, *Monatshefte f. Chemie* **35**, 333—74 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, 492—494.

Die Samen des bogigen Fuchsschwanzes, *Amaranthus retroflexus* L., enthalten Stärke, nach Säureinversion 40,96%, nach Diastaseverfahren 33,39%¹⁾. Roßkastanien enthalten 21,9—47,8%, Eicheln (in zwei Proben) 57,1 und 55,7% Stärke²⁾ (nach Lintner bestimmt). Roßkastanien enthalten 15,2—39,0%, Eicheln (in zwei Proben) 44,3 und 43,40 Stärke³⁾ (mit Takadiastase bestimmt). Die Frucht der Roßkastanie (*Aesculus Hippocastanum* L.) enthält 20—30% Stärke³⁾. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß von den Reisigarten (Pappel, Birke, Ahorn, Apfel, Birne, Linde, Ulme, Weinrebe) die stärkeärmsten auch die relativ geringste Verholzung aufweisen und umgekehrt⁴⁾. In Kakaoschalen (mit Takadiastase bestimmt) keine. In *Acerakakao* 12,8, in *Guayaquil* 8,0, *Trinidad* 14,5, *Granada* 12,3, *San Thomé* 12,4%⁵⁾.

Bildung: Die Bildung der Stärke in den grünen Pflanzen⁶⁾. Die Stärkebildung von Algen unter dem Einfluß von Glykokoll, Tyrosin, Leucin, Asparaginsäure, Hydantoin, Urethan, Kreatin, Betain und Neutralsalzen hat Bokorny⁷⁾ untersucht. — *Aspergillus niger* vermag bei Gegenwart genügender Mengen H-Ionen aus folgenden C-Quellen Stärke zu bilden: Dextrose, Lävulose, Mannose, Saccharose, Raffinose, Maltose, Arabinose, Mannit, letztere nur in Gegenwart von Asparagin + freier Mineralsäure. — Glykonsäure eignet sich als C-Quelle nicht⁸⁾. Als Abbauprodukt des vegetabilischen Kohlenstoffs aus Cellulose⁹⁾.

Versuche mit grünen Bohnenkeimlingen zeigten, daß die Bildung der Stärke am lebhaftesten bei 30° vor sich geht, bei 11° und bei 41° ist sie nur schwach¹⁰⁾.

Die rote Grenze für die Stärkebildung im Spektrum bei Sonne, Bogenlicht und Osramlampe ist in der Regel zwischen a und A, im Maximum bei A. Für das Ultrarot sind die Befunde negativ. Im Ultraviolett ließ sich Stärkebildung in der Sonne bis ca. 342 μ , im Bogen bis ca. 330 μ wahrnehmen. — Äußerste Grenzen also ca. 760 und 330 μ . Lage des Hauptmaximums ist im Bezirk BC. Der Bezirk, innerhalb welchem Stärke gebildet wird, hängt ab von der Länge der Exposition und der Lichtquelle¹¹⁾.

Zur Feststellung der Bedeutung der Wellenlänge für die Stärkebildung in grünen Pflanzenteilen wurde spektral zerlegtes Licht benutzt. Der energiereichere Bezirk wurde so abgeschwächt, daß er die gleiche Energie hatte wie der andere Bezirk. Versuchspflanze war *Phaseolus vulgaris*, von der ein entstärktes Blatt, mit der Oberseite gegen das Licht gekehrt wurde. Nach einer 2—7stündigen Exposition erfolgte die Jodprobe. Die Assimilationskurve steigt vom äußersten Rot bis zu den Fraunhoferschen Linien B, C steil an und fällt von hier langsamer bis zum violetten Ende ab. Die Absorptionskurve des grünen Farbstoffes läuft im großen parallel mit der Assimilationskurve¹²⁾. Die Schichtung kommt nicht durch den Wechsel von Tag und Nacht, sondern wahrscheinlich infolge eines inneren Rhythmus zustande¹³⁾.

Darstellung: Verschiedene Herstellungsweisen von Maisstärke¹⁴⁾. Verfahren zur Gewinnung von Maisstärke dadurch gekennzeichnet, daß dem zerkleinerten Mais zunächst mit 80 bis 85 Proz. Alkohol das Zein entzogen und alsdann nach Entfernung des Alkohols in dem Rückstand das Glutencasein durch verdünntes Alkalihypochlorit, eine Säure, evtl. auch durch Milchsäuregärung in Lösung gebracht wird, worauf die weitere Verarbeitung auf Stärke in üblicher

¹⁾ Everhard P. Harding u. Walter A. Egge, Journ. of industr. a. engin. chem. **10**, 529 bis 530 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1044.

²⁾ Julian L. Baker u. Henry F. E. Hulton, The Analyst **42**, 351—355 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 194.

³⁾ A. Goris, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **165**, 345—348 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 30.

⁴⁾ R. Lucks, Landwirtschaftl. Jahrb. **53**, 585—616 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 294.

⁵⁾ C. Revis u. H. R. Burnett, The Analyst **40**, 429—432 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 79.

⁶⁾ C. Ravenna, Gazz. chim. ital. **50** [I], 359—361 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 35.

⁷⁾ Th. Bokorny, Biochem. Zeitschr. **71**, 321 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 1148.

⁸⁾ Friedrich Boas, Biochem. Zeitschr. **86**, 110—124 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 848.

⁹⁾ G. Chardet, Revue génér. de chim. pure et appl. **17**, 214—218 [1914]; Chem. Centralbl.

1914, II, 1001.

¹⁰⁾ A. Maige, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **85**, 179—180 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1505.

¹¹⁾ A. Ursprung, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **35**, 44—69 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 961.

¹²⁾ A. Ursprung, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **36**, 86—100 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 456.

¹³⁾ Ernst Küster, Bericht d. Deutsch. botan. Gesellschaft **31**, 339—346 [1916]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1957.

¹⁴⁾ Zeitschr. f. Spiritusindustrie **41**, 195 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 159.

Weise erfolgt ¹⁾. Über die Gewinnung der Stärke aus Roßkastanien ²⁾. Aus stärkehaltigen Substanzen, z. B. Mais, abgeschiedene und mit Wasser gemischte Stärke wird mit proteolytischen Bakterien, z. B. vom Typus des *Bacillus putrificus*, zwecks Entfernung der proteinhaltigen Substanzen, geimpft und einige Stunden lang auf einer Temperatur von 100—105° F gehalten. Von der sich absetzenden Stärke gießt man die Flüssigkeit ab und wäscht mit Wasser, läßt wieder absetzen usw. Diese Behandlung wird einige Tage wiederholt ³⁾. Langes Waschen und Kochen von Handelsstärke genügt nicht immer, um ein den Anforderungen entsprechendes Produkt zu erzielen. Es sollte daher Stärkepaste für diastatische Vergleichsversuche stets im Laboratorium aus gesunden und völlig reifen Kartoffeln hergestellt werden ⁴⁾. Eiweißfreie Stärkepräparate wurden von Dr. Klopfer (Dresden) hergestellt, enthaltend 0,013% N = 0,08% Stickstoffsubstanz. Das Verfahren beruht auf der eiweißlösenden Wirkung von alkoholischer Kali- oder Natronlauge, welche Stärke nicht angreift ⁵⁾.

Verfahren zur Herstellung einer einen streichfähigen dicken Kleister liefernden Stärke dadurch gekennzeichnet, daß Stärkearten, die einen zähen unstreichbaren Kleister liefern, wie Kartoffelstärke und dergleichen, vor oder während der Verkleisterung mit Seife vermischt werden ⁶⁾.

Nachweis und Bestimmung: Eine Einleitung zum mikroskopischen und chemischen Nachweis und zur Bestimmung der Stärke in den Faeces ⁷⁾. Auf die Spaltenbildung der Stärkekörner ist die Art der Einbettungsflüssigkeit von Einfluß. Hierauf ist bei Untersuchungen von Gemischen Rücksicht zu nehmen ⁸⁾.

Der Nachweis fremder Stärke im Getreidemehl gelingt durch Behandlung mit Diastase, wobei eine Abtrennung der schwer zu verzuckernden Reis-, Mais-, Kartoffel- und Bohnenstärke von Weizen-, Roggen-, Gerste- und Haferstärke zu erzielen ist. Die beste Temperatur hierfür beträgt 58—59°, keinesfalls über 60°. — 0,5 g gesiebtes Mehl werden mit 0,3 g Diastase und 10 cm Wasser verrieben mit weiteren Mengen Wasser, bis insgesamt 50 cm, in ein Kölbchen gebracht, und vorsichtig eine Stunde bei 58—59° erwärmt, dann zentrifugiert und der Bodensatz mikroskopisch untersucht ⁹⁾.

Bestimmungsmethoden ^{10) 11)}.

Geschichtliche Darstellung der Verfahren zur Stärkebestimmung ¹²⁾. Das Hochdruckverfahren für die Bestimmung der Stärke nach Reinecke eignet sich nicht für die Stärkebestimmung in verschiedenen Reisarten; es wird nach Reinecke zu viel Stärke gefunden. Die Umwandlung von Nichtstärke in stark reduzierende Stoffe konnte auch an einigen anderen Stoffen (Reismeldesamen, Gemisch von Reisstärke, Spelzenmehl, von Steinpilzen) nachgewiesen werden. Die Polarisationsmethode von Ewers gibt dagegen richtige Werte ¹³⁾. Bonifazi und Rosenstiehl ¹⁴⁾ ändern das Verfahren von Sachsse ¹⁵⁾ um, indem sie die Substanz (2—3 g)

¹⁾ J. J. Geisdörfer, D.R.P. 321 372 von 1912, ausg. 1920; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 294.

²⁾ Fritz Wischo, Zeitschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **57**, 49—50; Seifensieder-Ztg. **46**, 210 bis 211; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 46.

³⁾ A. W. H. Lenders, Engl. Pat. 149 374 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 183.

⁴⁾ J. H. Long u. W. A. Johnson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **35**, 895—913 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 976.

⁵⁾ Ludwig Möser, Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. **83**, 113—116 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 437.

⁶⁾ Chemische Fabrik Mahler u. Dr. Supf, Kommandit-Gesellschaft, D.R.P. 342 610, Kl. 22i vom 15. April 1916, ausgegeben 20. Oktober 1921; Chem. Centralbl. **1922**, II, 40.

⁷⁾ H. Dejust u. A. Constant, Bull. des Sc. pharm. **21**, 28—36 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1020.

⁸⁾ A. Reuß, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel **32**, 269—270 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 961.

⁹⁾ Karl Amberger, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel **42**, 181—182 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, II, 96.

¹⁰⁾ Ed. Gertr. Wilson u. W. R. Gelston Atkins, Biochem. Journ. **10**, 504—521 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 132.

¹¹⁾ Davis, Journ. Soc. Chem. Ind. **35**, 201; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1196.

¹²⁾ Richard Kutscha, Wochenschr. f. Brauerei **34**, 277—281, 290—291, 294—295, 304—306, 313—316, 323—325, 332—334, 339—341, 350—352, 359—360, 368, 375—378, 381—384, 391—392, 398—300, 406—408 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 573.

¹³⁾ v. Wissel, Landwirtschaftl. Jahrb. **53**, 617—623 [1912]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 29.

¹⁴⁾ G. Bonifazi u. E. Rosenstiehl, Mitt. d. Lebensmittelunters. u. Hygiene **7**, 116—119; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1271.

¹⁵⁾ Sachsse, Chem. Centralbl. **77**, 731.

mit 150 ccm Wasser in einem Kolben zu 400 ccm mit 15 ccm HCl ($D = 1,125$) $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflußkühler zum Kochen erhitzen. Jetzt wird rasch abgekühlt, mit NaOH neutralisiert, zu 500 ccm aufgefüllt, filtriert und die Glucose nach Allihn bestimmt.

Das Verfahren mit Säureinversion¹⁾ und auch das Diastaseverfahren von O'Sullivan geben keine richtigen Werte bei der Bestimmung der Stärke in Pflanzenauszügen. Wenn man nach Revis und Burnett²⁾ mit Takadiastase invertiert, so geht der Abbau sehr rasch vor sich, mit in Lösung befindet sich nur Maltose und Glucose, bei denen bei der Bestimmung (Klärung) kein Verlust (wie bei Dextrinen) eintritt.

Nach Huizinga³⁾ liefert die Methode von Baumert und Bode⁴⁾ zu niedrige Werte, infolge eintretender Umsetzungen. Diese Fehler können aber nur zu einem Teil gehoben werden. Zur Bestimmung des Stärkegehaltes eines Produktes ist die Methode von Lamb und Harvey⁵⁾ nicht genügend genau, aber das Verfahren von Babington und Watson gibt Resultate mit einer Fehlergrenze unter 5%⁶⁾.

Es wird die getrocknete, wenn nötig entfettete Substanz (0,5 g) mit Kupferoxydammoniak mehrere Minuten hindurch gut verrieben, fällt dann mit Schwefelwasserstoff alles Kupfer aus, kocht zur Entfernung des H_2S , gibt Diastase zu und hält 6 Stunden lang auf 65° , filtriert und invertiert mit 4 ccm Salzsäure ($D = 1,12$) 3 Stunden am Rückflußkühler. Dann neutralisiert man mit Soda, füllt auf 150 ccm auf und bestimmt in 5 ccm die Glucose⁷⁾. Über polarimetrische Bestimmung in rohen Kartoffeln siehe die Arbeit von Ewers⁸⁾. Die polarimetrischen Stärkebestimmungsverfahren, wenn sie zwar noch nicht so durchgebildet sind, können, vor allem die Methode von Ewers, bei der Beurteilung der Roggen- und Weizenabfälle sehr wertvolle Dienste leisten, wenn es sich um die Feststellung handelt, ob an Stelle von Futtermehlen oder Grießkleie kleinere Abfälle geliefert wurden⁹⁾.

Der mittels der Herleschen Presse hergestellte Brei gestattet eine Auflösung der Stärke mittels verdünnter Salzsäure ohne Erwärmen. Es wurde festgestellt, daß zur Erlangung einer Polarisation von 100° an wasser- und aschefreier Kartoffelstärke 8,821 g erforderlich sind; als Drehungsvermögen der Kartoffelstärke wurde ermittelt $[\alpha]_D^{20} = -196,25^\circ$. Dazu werden von jedem Muster fein zerriebener Kartoffelstärke je 2, 4, 6, 8 und 10 g abgewogen, in einem 100 ccm-Kölbechen mit 25 ccm Wasser umgerührt, allmählich 25 ccm HCl zugesetzt, nach etwa 1 Stunde, bei 20° zur Marke aufgefüllt, filtriert und polarisiert. Bei der Stärkebestimmung in Kartoffeln muß die Menge des Markes berücksichtigt werden; sie wurde im Mittel von 144 Proben zu 5,41% bestimmt; diese Menge nimmt bei einem spez. Gewicht von 1,35 einen Raum von 4,0 ccm ein, was für das Normalgewicht von 8,82 g (für Mohrsche ccm) oder 8,80 g (für metrische ccm) Brei mit 25 ccm Wasser in einem 100-ccm-Kölbechen gespült und allmählich 25 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1,188) zugefügt. Die Mischung verflüssigt sich bald; sie wird nach etwa 1 Stunde mit Wasser auf 100,35 ccm aufgefüllt, gemischt, filtriert und polarisiert; die abgelesenen Grade entsprechen dem Prozentgehalt an Stärke¹⁰⁾. Lührig¹¹⁾ hat das von Ewers angegebene Verfahren der polarimetrischen Bestimmung der Stärke nachgeprüft; bei genauem Einhalten der vom Autor gegebenen Vorschrift werden untereinander fast vollkommen übereinstimmende Werte erhalten. Im Malz wird die Stärke polarimetrisch nach Lintner bestimmt, doch wird die Substanz vor dem Verfahren nach der Vorschrift von A. Cappuyns behandelt¹²⁾. Bei der

1) Davis u. Daish, Zeitschr. f. angew. Chemie **27**, 116 [1914]; J. Agric. Sc. **5**, 437; The Analyst **38**, 504 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1306.

2) C. Revis u. H. R. Burnett, The Analyst **40**, 429—432 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 79.

3) Alida Huizinga, Chem. Weekbl. **13**, 198—205 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1271.

4) Baumert u. Bode, Zeitschr. f. angew. Chemie **13**, 1074 [1900].

5) Lamb u. Harvey, Journ. Soc. Dyers Col. **34**, 10 [1918].

6) Babington u. Watson, Journ. Soc. Chem. Ind. **37**, [I], 257—258 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 925.

7) J. Kaulfersch, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel **39**, 344 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 518.

8) Erich Ewers, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **21**, 232—233 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 759.

9) Mach, Landwirtschaftl. Versuchsstation **81**, 142—151 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 88.

10) Franz Herles, Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen **37**, 466—471 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 718.

11) H. Lührig, Pharm. Zentralhalle **62**, 141 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 48.

12) A. Cappuyns, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **37**, 455—456 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1331.

Bestimmung in Wursthwaren ist es empfehlenswert, die Trennung der Stärke von Fett und Protein nach Lehmann und Schohwalter¹⁾, die Polarisation aber nach Lintner und Belschner vorzunehmen²⁾. Polarimetrische Bestimmung der Stärke bei Gegenwart sonstiger optisch aktiver Stoffe³⁾. 10 g möglichst feingemahlene Substanz werden in einem 100-cm-Kölbchen mit 75 cm Wasser 15 Minuten, bei Gegenwart von Dextrin länger, bis zu 1 Stunde, unter häufigerem Umschütteln ausgelaugt, dann mit 5 cm Tanninlösung 1 : 10 vermischt, unter weiterem Umschütteln 5 cm Bleissig zugegeben, schließlich mit Natriumsulfatlösung aufgefüllt und durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. 50 cm (= 5 g Substanz) des stärkefreien Filtrates werden sodann mit 3 cm 25proz. Salzsäure versetzt, im kochenden Wasserbade 15 Minuten erhitzt, nach dem Erkalten mit 20 cm 25proz. Salzsäure und 5 cm einer Lösung von phosphorwolframsaurem Natrium (120 g Natriumphosphat und 200 g Natriumwolframat zu 1 l gelöst) versetzt und nach Auffüllen mit Wasser und Filtrieren durch feinporiges Papier im 200-mm-Rohr polarisiert (A). In weiteren 5 g Substanz wird nach Ewers die gesamte Stärkepolarisation im 200-mm-Rohr, aber gleichfalls unter Klärung mit phosphorwolframsaurem Natrium unter Zusatz von 20 cm Salzsäure bestimmt (B). Die Differenz der beiden Drehungswinkel (B—A) ergibt mit 5,444 multipliziert den Prozentgehalt der Substanz an Stärke.

In den letzten Jahren schlug Th. von Fellenberg⁴⁾ eine neue allgemein anwendbare Methode zur Stärkebestimmung vor. Das Verfahren beruht auf der Löslichkeit der Stärke in konz. Chloralciumlösung, woraus sie durch Jod als Jodstärke ausfällt, und auf der Zersetzung der Jodstärke durch Einwirkung von Alkohol. Je nach dem verwendeten stärkehaltigen Material nimmt man 0,3—1 g (nicht zuviel, bei Wursthwaren etwa 5 g) des feingemahlenden, gebeutelten Produktes. Gewürze und fettreiche Lebensmittel zieht man auf dem Faltenfilter zunächst mit siedendem Alkohol (85—90proz.) und dann mit Äther aus und trocknet. — Dann zerreibt man die Masse im Achatmörser fein, benetzt sie in einem Erlenmeyerkölbchen mit Wasser, fügt 20 cm einer Lösung gleicher Gewichtsteile gechlörten Chloralciums und Wassers hinzu und erhitzt unter Rühren im siedenden Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde, dann kocht man auf und hält 5 Minuten in schwachem Sieden. Nach dem Abkühlen spült man in ein Meßkölbchen, füllt auf 100 cm auf und filtriert zuerst durch einen Wattebausch und dann durch einen Goochschens Tiegel durch trocknen Asbest, den man mit einem Teile der Lösung aufschwemmt. Man zentrifugiert noch, wenn das opaleszierende Filtrat in der Durchsicht nicht ganz klar ist. — Nun versetzt man 50—75 cm des Filtrates mit $\frac{1}{15}$ n-Jodlösung, bis eine flockige Fällung von Jodstärke entstanden ist; ein großer Überschuß an Jod ist zu vermeiden, bei geringen Gehalten färbt sich nur die Flüssigkeit zunächst, Abscheidung findet zum Teil erst am nächsten Tage statt. — Man fügt dann eine Aufschwemmung von Asbest hinzu, filtriert nach dem Absetzen durch einen mit Asbest beschickten Goochtiegel und wäscht viermal mit verdünnter Chloralciumlösung (die konz. Lösung 10fach verdünnt) nach. Bei sehr geringen Stärkemengen setzt man der Waschflüssigkeit einige Tropfen Jodlösung zu. Dann füllt man den Tiegel mit 60proz. Alkohol, saugt einen Teil unter Aufrühren des Niederschlages ab und läßt 5—10 Minuten einwirken. Dann saugt man ab, behandelt ebenso mit kaltem Alkohol von 85—90%, und wäscht mit 70—100 cm Alkohol von 85—90% aus. Dabei soll der Tiegelinhalt völlig farblos werden; allfällig läßt man auf eine Tiegelfüllung heißen Alkohol einige Zeit einwirken. Dann wäscht man zweimal mit etwas kaltem Alkohol (95proz.) und dreimal mit über CaCl_2 getrocknetem Äther. trocknet sofort bis zur Gewichtskonstanz (2—2 $\frac{1}{2}$ Stunden), wägt und glüht. Der Verlust entspricht der vorhandenen Stärke.

Die Bestimmung nach Mannich und Lenz⁵⁾ besteht darin, daß die Stärke in konz. (2 Tle. kryst. CaCl_2 , 1 Tl. Wasser), CaCl_2 -Lösung beim Erwärmen im Wasserbade in Lösung geht, und nachher polarisiert wird. Die besten Bedingungen sind: Eine konz. CaCl_2 -Lösung, feinstes Pulvern des Untersuchungsmateriales; es ist davon nicht mehr zu verwenden als 4 g

¹⁾ Lehmann u. Schohwalter, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel **24**, 319 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1402.

²⁾ J. Großfeld, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel **31**, 237—239 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 31.

³⁾ C. Baumann u. J. Großfeld, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel **33**, 97 [1917].

⁴⁾ Th. v. Fellenberg, Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hygiene **7**, 369—383 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 451.

⁵⁾ C. Mannich u. K. Lenz, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel **40**, 1—11 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 320.

Stärke auf 100 cem CaCl_2 -Lösung; die Kochdauer sei 15 Minuten; der Gehalt an Essigsäure soll $\frac{1}{1000}$ — $\frac{1}{500}$ Normalität entsprechen (bei Gegenwart von Essigsäure tritt kein Gerinnen ein); die Stärkelösungen sind durch sehr dichtes Filtrierpapier zu filtrieren. Etwa in Lösung gegangene, linksdrehende Proteinstoffe können durch Stannochloridlösung entfernt werden. Die Entfernung von Farbstoffen aus dem Auszuge darf nicht durch absorbierende Stoffe erfolgen. Für die Untersuchung von Mehl wird die folgende Vorschrift gegeben: 2,5 g werden mit 10 cem Wasser angerieben, das Pistill mit 60 cem der CaCl_2 -Lösung abgespült, 1 cem 0,8 proz. Essigsäure hinzugegeben und 15 Minuten in schwachem Kochen erhalten, wobei das Gefäß bedeckt zu halten ist. Dann wird abgekühlt, in einen 100-cem-Kolben übergeführt, mit der CaCl_2 -Lösung nachgewaschen und zu 100 cem aufgefüllt. Dann wird filtriert, und polarisiert. In gleicher Weise ist bei Kartoffelwalzmehl und Bohnenmehl zu verfahren. Besondere Schwierigkeiten sind bei der Übertragung des Verfahrens auf Wurstwaren nicht entstanden. Die spezifische Drehung ist nach diesem Verfahren für Weizen-, Kartoffel- und Marantastärke zu $+200^\circ$ bestimmt worden¹⁾.

Physiologische Eigenschaften: Von entstärkten Keimstengeln wird der Schwerereiz nicht mehr beantwortet. Nach Neubildung von beweglichen Stärkekörnern tritt die geotropische Reaktionsfähigkeit erneut auf. Die Stärkekörner als Statolithenapparat beteiligen sich an der Geoperzeption²⁾.

Die Ursache der geotropischen Verbiegungen bei der Pflanze soll die veränderte Turgeszenz sein, die von dem aus Stärke gebildeten Zucker verursacht wird³⁾.

In den wachsenden süßen Kartoffeln (*Ipomaea batatas*) bleibt die Anreicherung an Zucker vergleichsweise gering. Eine bedeutende Umwandlung der Stärke in Zucker scheint durch die Tätigkeit der Stengel gehindert zu werden; wenn diese vernichtet werden und der Zustrom der Nährstoffe zu den Knollen abgeschnitten ist, beginnt die für die gelagerten süßen Kartoffeln eigenartige Umwandlung der Kohlenhydrate, selbst wenn die Knollen im Boden bleiben. Die Umwandlung geht derart vor, daß Stärke zunächst in reduzierenden Zucker übergeht und daß sich aus diesem Rohrzucker bildet. Bei hohen Temperaturen geschieht die Umwandlung zunächst schnell, wird aber bald langsamer. Bei niederen Temperaturen sind die Umwandlungen langsamer⁴⁾.

Der Zuckergehalt der Kartoffeln während des Trocknens steigt mit sinkender Temperatur, während er bei sehr hohen Temperaturen (105°) sehr stark zurückgeht. Die Umwandlungsgeschwindigkeit der Reaktion: Stärke $\rightarrow$ Zucker steigt von 0° bis etwa 35 — 45° . Hier findet ein Rückgang statt und bei 105° hört die Bildung von Zucker gewöhnlich auf⁵⁾. Stärke wird von der Jalanderischen und von der Falk-Nelsonschen Ricinuslipase verzuckert. — Wird von den Phasinen aus weißen, schwarzen und grünen Sojabohnen gespalten, durch das Enzym in der Phasinfällung der blauen Lupine verzuckert. Wird durch die Samenphasine von *Phaseolus Mungo* und *Phaseolus Max* gespalten. — Durch die Enzyme der *Sphenostylis stenocarpa* nicht verändert. — Durch das Enzym der Erderbse gespalten. — Durch den NaCl-Auszug der Erdnuß gespalten. — Durch den Samenauszug von *Datura Stramonium* gespalten. — Durch die Enzyme der Samen von *Digitalis purpurea*, durch die NaCl-Auszüge aus den Samen von *Delphinium consolida* und *Atriplex hortensis*, durch die Enzyme frischer Apfelsinenkerne, Citronenkerne, Apfelkerne, Erlensamen und Kanariengrassamen gespalten⁶⁾.

Beim Schweine beträgt die Verdaulichkeit der rohen Stärke nur 93,9% gegenüber 98,8% der gekochten. Bei Wiederkäuern ließ sich kein wesentlicher Unterschied feststellen. Dazu kommt ein günstiger Einfluß der rohen Kartoffeln auf die Milchsekretion⁷⁾. Stärke, in Form von Weizen- und Hafermehl an mit Phlorrhizin diabetisch gemachte Hunde verfüttert, wird

¹⁾ C. Mannich u. K. Lenz, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel **40**, 1—11 [1920], Chem. Centralbl. **1921**, I, 320.

²⁾ Clara Zollikofer, Bericht d. Deutsch. botan. Gesellschaft **36**, 30—38 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 43.

³⁾ E. Zaepffel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **173**, 442—445 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1475.

⁴⁾ Heinrich Hesselbring u. Lon A. Hawkins, Journ. of agricult. research **5**, 543—560 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 618.

⁵⁾ J. Waterman, Chem. Weekbl. **11**, 332—337 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2018.

⁶⁾ Iwan L. Wakulenko, Landwirtschaftl. Versuchsstat. **82**, 313—391 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1959.

⁷⁾ W. Völtz, Zeitschr. f. Spiritusind. **40**, 167—168 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 26.

nicht verwertet, sondern quantitativ im Urin als Extraglucose ausgeschieden¹⁾. Nach Versuchen von Langworthy und Deuel jr. zeigte sich rohe Stärke von Mais und Weizen beim Menschen vollkommen verdaulich, diejenige von Kartoffeln zu 62,3—95,2 durchschnittlich 78,2%. — Bei dieser traten unangenehme Störungen auf, die bei den ersten nicht beobachtet wurden. — Die Verdaulichkeit der anderen Nahrungsbestandteile wurde nicht wesentlich beeinträchtigt²⁾. Schützt gegen Skorbut weniger gut als Lactose, aber immerhin deutlich³⁾. In Anlehnung an Czerny-Kellers Mehlnährschaden unterscheidet Bloch⁴⁾ eine Atrophia amylogenetica bei Säuglingen der ersten Monate, von einer Dystrophia amylogenetica in den späteren Monaten. Über die vermeintliche Anaphylatoxinbildung aus Stärke⁵⁾.

Die Einwendungen, welche von E. Friedberger und G. Joachimoglu gegen die Ausführungen von P. Schmidt bezüglich der Anaphylatoxinbildung aus Stärke erhoben wurden, werden widerlegt⁶⁾. Die Behauptungen von E. Friedberger und G. Joachimoglu, wonach die physikalische Theorie der Anaphylatoxinbildung aus Stärke nicht bewiesen sei, sind nicht richtig. Die akut tödlichen Eigenschaften sind durch das Zusammenwirken von Meerschweinchen Serum und Stärke, bzw. Inulin entstanden. Die tödliche Wirkung war vom physikalischen Zustand der Polysaccharide wesentlich abhängig⁷⁾. Es konnte die Bildung von Giftmengen durch Kontrolle von Stärke mit normalem Meerschweinchen Serum nicht nachgewiesen werden⁸⁾. Die seroskopische Untersuchung (achtfache Vergrößerung) der mit Stärkekleister vorbehandelten, zentrifugierten Serumabgüsse, welche beim Anaphylatoxinversuche zur Injektion kommen, hatte folgendes Ergebnis: Die in frischen Seren nach Einsaat geeigneter Bakterien beobachteten Flockungsvorgänge traten nach Einsaat von Stärkekleister, welcher auch als Anaphylatoxinreizeuge beschrieben worden ist, nicht oder nur andeutungsweise in Erscheinung⁹⁾.

Mit großer Einfachheit und hoher Ausbeute läßt sich Stärke mit Mucor Boulard Nr. 5 verzuckern. Letztgenannter zeichnet sich durch seine große Unempfindlichkeit gegen Bakterien aus¹⁰⁾. Wird jungen Hunden Stärke injiziert, so kann nur die diastatische Wirkung des Serums mehr oder weniger gesteigert werden¹¹⁾. Die verschiedene Spaltbarkeit einzelner Stärkesorten dürfte wesentlich durch Art und Menge von Verunreinigungen bedingt sein. Beim Waschen nur mit Wasser enthalten die Cerealienstärken noch genügende Mengen von fett- oder wachsartigen Stoffen, um die Einwirkung der Enzyme zu hindern. Wurden Weizen-, Mais- und Reisstärke mit sehr verdünntem Alkali gewaschen, so zeigten sie gleiche Angreifbarkeit. Kartoffelstärke wird von den Enzymen ebenso schnell gespalten als Cerealienstärken¹²⁾. Eine Methode der Kontrolle für die Überführung von Stärke in Maltose beruht darauf, daß solche Mengen der entsprechend verdünnten Probe in 10 ccm frisch gemischter kochender Soxhletlösung einlaufen und 1—2 Minuten kochen gelassen werden, bis das gesamte Cu reduziert ist, was an dem Verschwinden der Blaufärbung der überstehenden Flüssigkeit nach erfolgter Reduktion ersichtlich ist. Aus einer Tabelle, die für bestimmte Verhältnisse von Maltose zu Dextrin berechnet ist, läßt sich dann der Verzuckerungsgrad berechnen¹³⁾. Die Einwirkung der Diastase vom kolloidchemischen Standpunkt hat Samec¹⁴⁾ untersucht. Über die Reinigung der Malz-

¹⁾ Frank A. Csonka, Journ. of Biolog. Chem. **26**, 327—329 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 794.

²⁾ C. F. Langworthy u. Harry J. Deuel jr., Journ. of Biolog. Chem. **42**, 27 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 206.

³⁾ W. Pitz, Journ. of Biolog. Chem. **33**, 471—482 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 42.

⁴⁾ C. E. Bloch, Brit. med. journ. **1921**, [I], 293—295; Chem. Centralbl. **1921**, I, 816.

⁵⁾ E. Friedberger u. G. Joachimoglu, Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. **84**, 336 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 214.

⁶⁾ P. Schmidt u. W. Schürmann, Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. **86**, 195—212 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 458.

⁷⁾ H. Ritz u. H. Sachs, Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. **86**, 235—244 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 459.

⁸⁾ E. Friedberger, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Ther. [I] **30**, 275 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 311.

⁹⁾ Hermann Dold, Archiv f. Hygiene **89**, 373—382 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 374.

¹⁰⁾ Societé d'exploitation des Procédés H. Boulard, Österr. Pat. 82 167 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 566.

¹¹⁾ T. Kumagai, Biochem. Zeitschr. **57**, 380—413 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 161—162.

¹²⁾ H. C. Sherman, Florence Walker u. Mary L. Caldwell, Journ. of Amer. Chem. Soc. **41**, 1123—1129 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 829.

¹³⁾ F. E. Coombs, Chem. Metallurg. Eng. **21**, 298—299 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 194.

¹⁴⁾ Max Samec, Kolloidchem. Beihefte **6**, 23 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 719.

amylase haben Sherman und Schlesinger¹⁾ Versuche angestellt. Den Einfluß gewisser Säuren und Salze auf die Aktivität der Malzamylase haben Sherman und Thomas²⁾ untersucht.

Zur Gewinnung der diastatischen Stärkeabbauprodukte verkleisterte man 350 g gewaschener Kartoffelstärke mit 7500 ccm Wasser und setzte 25 ccm einer Enzymlösung zu, die durch Extraktion von geschroteten Malz mit kaltem Wasser gewonnen war. Die Temperatur der Mischung betrug 56°. Fast sofort erfolgte die Verflüssigung des Kleisters; der Abbau wurde durch die Jodreaktion verfolgt³⁾. Aus den entnommenen Proben wurden die Zucker abgetrennt. Die osmotische Charakterisierung dieser Dextrine und die Beurteilung ihrer ungefähren Molekulargröße gestaltete sich sehr einfach auf Grund der Beobachtung einer Beziehung zwischen dem Mol.-Gewicht und der Zähigkeit der Dextrine. Der diastatische Abbau der Kartoffelstärke unter ständiger Abspaltung von Zucker erfolgt demnach unter Bildung von Nebenprodukten, die ihrerseits ebenfalls dem schließlichen Abbau unter Zuckerbildung unterliegen. Als solche Zwischenstufen ergeben sich die Erythroextrine und Achroodextrine. Die Geschwindigkeit der Verzuckerung läßt nach, wenn der Hauptteil der noch nicht verzuckerten Stärke in Erythroextrine übergegangen ist; ein zweites Mal läßt sie nach im Gebiete der Achroodextrine, d. h. die Verzuckerungsgeschwindigkeit der Achroodextrine ist kleiner als die der Erythroextrine, und diese ist wieder kleiner als die der Amylodextrine. — Bei der Verzuckerung der Stärke handelt es sich, so lange noch Amylo- und Erythroextrine vorhanden sind, um einen komplexen, anfänglich schnellen, später verlangsamten Vorgang, der erst einem einfachen Gesetz folgte, sobald nur noch eine zu verzuckernde Stoffart, die Achroodextrine, vorliegt³⁾.

Die Einwirkung von Malzextrakten und Malzamylasepräparaten ist verschieden von denjenigen der Pankreasamylasepräparate. Versuche machten es wahrscheinlich, daß die Verschiedenheit der zuckerbildenden und amyloklastischen Kraft der Malzpräparate wahrscheinlich von der Verschiedenheit der Optima der Bedingungen dieser zwei Phasen der diastatischen Kraft der Malzamylase abhängig ist. Bei Pankreatin ist das Optimum der Kochsalzkonzentration für beide erwähnte Kräfte das gleiche, während bei Takadiastase die amyloklastische Wirkung sich erhöht bei Konzentrationen weit jenseits des Optimums für die zuckerbildende Wirkung⁴⁾. 2 Pankreas- und 3 Malzpräparate stellten Sherman und Gettler dar, deren diastatische Wirkung sehr verschieden ist⁵⁾. Amylase bildet aus Stärke nicht immer in gleichen Verhältnissen Maltose und Dextrin. Versuche mit reinen Pankreasamylasepräparaten ergaben, daß die Menge der umgewandelten Stärke (amyloklastische Kraft) etwa doppelt so groß ist als die Menge der gebildeten Maltose (zuckerbildende Kraft).

Zum Beispiel: Diastatische Kraft (neue Skala): 150, Wohlgemutsche Zahl: 76 000, Amyloklastische Kraft: 760, zuckerbildende Kraft: 380, Malzextrakte- und Malzamylasepräparate gaben nicht ganz entsprechende Resultate⁴⁾. Die Einwirkung von Malzdiastase auf Gerstenstärke verläuft nicht so einfach, daß das Hauptprodukt Maltose ist; denn durch fraktionierte Fällung der Produkte mit Alkohol erhält man ein Dextrin mit einem Mol.-Gewicht von mehr als 1500, Dextrine vom Mol.-Gewicht der Maltose, kristallisierte Maltose und nach ausreichender Zeit auch etwas Glucose⁶⁾. Einfluß von Elektrolyten (Salzsäure, Phosphorsäure oder Kaliumdihydrophosphat) auf den Verlauf der Hydrolyse von Stärke durch Malzamylase⁷⁾. Über die Einwirkung der Diastase und die Verfolgung der dabei entstehenden Produkte hat Samec Versuche angestellt⁸⁾.

Für das Fixierungsvermögen der rohen Stärke für Amylase konnte kein Unterschied zwischen salzfreier und Kochsalz enthaltender Lösung gefunden werden. Die Entziehung geht

¹⁾ Sherman u. Schlesinger, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 643 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 31.

²⁾ H. C. Sherman u. A. W. Thomas, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 623 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 31.

³⁾ Wilhelm Biltz, Bericht d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 1532—1536 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 31.

⁴⁾ H. C. Sherman u. M. D. Schlesinger, Journ. of Amer. Chem. Soc. **35**, 1617 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1883 u. ebendort **35**, 1784—1790 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 269.

⁵⁾ H. C. Sherman u. A. O. Gettler, Journ. of Amer. Chem. Soc. **35**, 1790—1794 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 270.

⁶⁾ Julian Levett Baker u. Henry Francis Everard Hulton, Journ. Chem. Soc. London **105**, 1529—1536 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 617.

⁷⁾ H. C. Sherman u. Jennie A. Walker, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1476 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 12.

⁸⁾ M. Samec, Kolloidchem. Beihefte **10**, 289 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 343.

dagegen in salzhaltiger Lösung weit besser, nahezu vollständig, vor sich als in salzfreier. Die Reaktion der Flüssigkeit ist ohne Einfluß auf diesen Vorgang. Mono- und Disaccharide, Glycerin, Inulin, Gummi arabicum, Mastix, Eisen- und Aluminiumhydrat vermochten der rohen Stärke die fixierte Amylase nicht entziehen. Bei der Entziehung durch Glykogen bestehen Verhältnisse bzw. Konzentration und entzogener Menge, wie allgemein bei Adsorptionsvorgängen¹⁾. Amylase wird durch Stärke gebunden. Gewöhnliche Reisstärke des Handels bindet das Ferment erheblich besser als gereinigte Stärke (sog. „lösliche Stärke“), so daß auf diese Weise eine Reinigung der Amylase vorgenommen werden kann²⁾. Durch Zentrifugieren³⁾ bei Gegenwart von Kochsalz in der wässrigen Lösung kann Stärke-(Kartoffel-)Lösung in eine sehr viscose Schicht (Meyers α -Amylose, Maquenne-s Amylopektin) und eine leichtere, die leichter lösliche Komponente (Meyers β -Amylose, Maquenne-s Amylose) zerlegt werden. Die Terminologie von Meyer ist der Maquenneschen⁴⁾ vorzuziehen. Die Pankreasamylase produziert aus β -Amylose schneller Zucker als aus α -Amylose, Lintnerscher lösl. Stärke und im Autoklaven behandelter Stärke. Mehr Maltose wird bei β -Amylose gebildet, und die Reaktionsgeschwindigkeit ist höher. Die Malzamyase gibt am Anfang aus α -Amylose mehr Maltose, als aus β , später wird die Wirkung umgekehrt. Ebenso verhält sich die Lintnersche lösliche und die im Autoklaven behandelte Stärke. Amylase aus *Aspergillus oryzae* bildet aus β -Amylose mehr Maltose, aus α - und Lintners und Autoklavstärke etwas weniger. Die katalytische Wirkung der Amylase (*Aspergillus oryzae*) ist in früheren Stadien der Reaktion weniger ausgesprochen. Die Malzamyase wirkt im entgegengesetzten Sinne. Stärkepasten (bei 65–80° hergestellt) verhalten sich wie α -Amylose⁴⁾. Durch geringe Mengen Malzauszug werden Stärkelösungen ausgeflockt. Diese Erscheinung kann Erklärung finden in der Annahme, daß der Stärkestoff sich in wässriger Lösung in Form von Solen und Gelen befindet. Erstere wirken als Schutzkolloid für letztere. Bei Zusatz geringer Mengen eines diastatischen Enzyms werden zuerst die leicht angreifbaren hochdispersen Sole verzuckert. Dadurch flocken die ihrer Schutzkolloide beraubten Gele von selbst aus⁵⁾.

Wird Stärke mit einem Diastasepräparat digeriert, so entsteht stets in deutlich nachweisbarer Menge Maltose (durch die Osazonprobe nachweisbar). Dabei werden aber innerhalb 24 Stunden nur 10–20% der verwendeten Stärke zu in Alkohol löslichen Zuckern hydrolysiert. Der Rückstand wird auch durch frisch zugesetzte Diastase nicht vollständiger, als die ursprüngliche Stärke, gespalten⁶⁾.

Die Verdaulichkeit der Stärke verschiedener pflanzlicher Futtermittel durch Malz-, Pankreas- und Speicheldiastase wird *in vitro* durch ihre Verzuckerungsfähigkeit bestimmt. Die nach 2stündiger Einwirkung der Diastase gebildeten Zuckermengen in Betracht gezogen, können die Stärkesorten in ihrem Verhalten gegen die einzelnen untersuchten Diastasen nach ihrer Angreifbarkeit in folgende Reihen gebracht werden: Speicheldiastase: Reis 1,16, Gerste 1,09, Hirse 1,04, Weizen 1,00, Hafer 0,94, Mais 0,91, Erbsen 0,90, Kartoffel 0,89, Roggen 0,74, Linsen 0,51, Bohnen 0,47; Pankreasdiastase: Kartoffel 1,14, Hirse 1,12, Mais 1,05, Reis 1,00, Gerste 1,00, Weizen 1,00, Linsen 0,93, Erbsen 0,90, Hafer 0,85, Roggen 0,65, Bohnen 0,46; Malzdiastase: Gerste 1,24, Kartoffel 1,22, Roggen 1,05, Linsen 1,04, Weizen 1,00, Reis 1,00, Hirse 0,97, Hafer 0,93, Erbsen 0,88, Mais 0,77, Bohnen 0,71. An der Spitze immer die leichtest, am Ende die schwerst angreifbare Stärkeart. — Genauere Kenntnis gewinnt man, wenn man auch die in der Zwischenzeit ermittelten Zuckersorten und die Menge der unangegriffenen Stärke berücksichtigt. Bei Weizenstärke verschwand die J-Reaktion niemals vollständig; die Hauptmenge des Zuckers wurde in der ersten halben Stunde gebildet. Bei Maisstärke verschwindet die J-Reaktion rascher, wird jedoch durch die Malzdiastase weniger angegriffen. Reisstärke wird durch Speicheldiastase rasch verzuckert. Gersten-, Roggenstärke verhalten

¹⁾ L. Ambard, Compt. rend. Soc. de Biol. **84**, 230–232 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 1022.

²⁾ L. Ambard, Compt. rend. Soc. de Biol. **83**, 1458–1460 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 300.

³⁾ H. C. Sherman u. J. C. Baker, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 1885 [1904]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1124.

⁴⁾ Maquenne u. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1303 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 760; Chem. Centralbl. **1906**, I, 550.

⁵⁾ Hermann Sallinger, Kolloidchem. Zeitschr. **25**, 79 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 861.

⁶⁾ E. Herzfeld u. R. Klinger, Biochem. Zeitschr. **112**, 55–60 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 351.

sich im wesentlichen ähnlich der Weizenstärke. Kartoffelstärke wird rascher abgebaut als Weizenstärke; sie ist unter allen am leichtesten ausnutzbar. Leguminosenstärke ist weitaus schwerer verdauulich als Weizenstärke; Bohnenstärke am schwierigsten¹⁾. Die Wirkung von Speichel, Pankreatin und gereinigter Pankreasamylase auf alkaligewaschene Kartoffel-, Weizen-, Mais- und Reisstärke, sowie auf Lintners lösliche Stärke wird durch die Zugabe kleiner Mengen gekochter, neutralisierter wässriger Kartoffelextrakte beschleunigt²⁾. Die Wirkung vegetabilischer Amylasen wird durch Zusatz von Kartoffelextrakt nicht beeinflusst. — Die Zugabe von neutralisierter Asparaginsäure und Asparagin beschleunigt die Wirkung von Speichel, Pankreatin, gereinigtem Pankreas und Malzamyase. — Bei Verwendung von Malzextrakt oder Präparaten aus *Aspergillus oryzae* konnte keine Aktivierung festgestellt werden. — Die gleichzeitige Zugabe von asparaginsauerm Natrium und Asparagin bewirkt keine erhöhte Aktivität. — Die untersuchten Aminverbindungen wurden zu einer Lösung gegeben, die die Optimumkonzentration an Kochsalz und Phosphat enthält; demnach ist die Aktivität additiv in bezug auf die durch Kochsalz und Phosphat bedingte Aktivität³⁾. Der neue Pilz, aus dem Sputum eines Lungenkranken isoliert (der Gattung *Oospora*, Stamm der *Solidae* von Guéguen) verflüssigt Stärke nicht⁴⁾. Durch Pankreaspreßsaft wird der diastatische Stärkeabbau gehemmt, doch erstreckt sich die Hemmungswirkung nicht auf die Diastase, sondern auf die Stärke. Bei der Hemmungswirkung handelt es sich um Seifen. Alkalisalze der niederen Fettsäuren bis zu C₂ haben die Wirkung nicht, wohl aber die von Palmitin-, Stearin- und Oleinsäure, auch von Ricinöl- und Linolsäure⁵⁾. S. C. Blake zeigt, daß die Hydrolysestadien der Stärke auch bei der Speichelverdauung im selben Sinne wie mit Malzdiastase verlaufen⁶⁾. Über die Wirkung des Speichels auf die Stärke⁶⁾. Über den Verlauf der Einwirkung von Ptyalin auf Stärke⁷⁾. Bei Gegenwart von 0,1% Natronlauge wird die Stärke durch den menschlichen Speichel in 6 Stunden vollständig verdaut. Bei Gegenwart von 0,12% Salzsäure war die Verdauung in 6 Stunden ebenfalls meistens beendet⁸⁾. Die Gegenwart von Stärkemehl vermag das Speichelferment gegen die schädliche Wirkung der Salzsäure zu schützen⁹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften (Bd. II, S. 142; Bd. VIII, S. 34): J. Gillis gründet seine Erklärungsversuche allein auf die Zusammensetzung des Stärkekornes aus lauter konzentrischen Schalen und nimmt auf die krystallinische Doppelbrechung keine Rücksicht. Es liegen dieselben Erscheinungen vor, wie in dem Fall, wo ein Bündel polarisierten Lichtes einen Spiegel trifft¹⁰⁾. Kartoffelstärkekörner sind wegen ihrer glatten, runden Konturen ein sehr günstiges Objekt zum Studium des Haftens fester Partikelchen an Flüssigkeitsgrenzen. Sie adhären an der Grenze von Wasser und von Äther, Butylalkohol, Amylalkohol, Chloroform, Benzol, Petroleum, Paraffinöl der Reihenfolge nach zunehmend besser. Ihre Grenzadhäsion wird durch Ansäuern des Wassers, durch Zusatz von Kochsalz, durch Sättigung mit Ammoniumsulfat erhöht. Durch Abänderung der Versuchsbedingungen kann man so an Stärkekörnern die Erscheinungsformen der Grenzadhäsion in allen Einzelheiten zur Erscheinung bringen¹¹⁾. Nach Samec und Haerdtl¹²⁾ bestehen Kartoffelstärke sowie andere Stärkelösungen aus einem elektrodialytisch fällbaren, hoch

¹⁾ Marius Pauletig, Zeitschr. f. physiol. Chem. **109**, 74—93 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 762—763.

²⁾ H. C. Sherman u. Florence Walker, Journ. of Amer. Chem. Soc. **41**, 1866—1873 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 657.

³⁾ A. Sartory, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **89**, 939—941 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1478.

⁴⁾ Siegmund Kende, Biochem. Zeitschr. **82**, 9—30 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 156.

⁵⁾ S. C. Blake, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 1245 [1917]; **39**, 315 [1917]; **40**, 623—636 [1918]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 431; **1918**, I, 120 und **1918**, II, 383.

⁶⁾ Fr. N. Schulz, Fermentforschung **3**, 72 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 9; W. Biedermann, Fermentforschung **3**, 70 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 9.

⁷⁾ Hugh, Mc. Guigan, Journ. of Biol. Chem. **39**, 273 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 672.

⁸⁾ S. Pastore, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **29**, II, 271 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 184.

⁹⁾ D. Maestrini, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **29**, II, 391 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 184.

¹⁰⁾ J. Gillis, Bull. de la soc. chim. Belgique **30**, 114 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 550.

¹¹⁾ F. B. Hoffmann, Archiv f. d. ges. Physiol. **167**, 267—279 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 230.

¹²⁾ M. Samec u. H. Haerdtl, Kolloidchem. Beihefte **12**, 281 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 460.

viscosen elektrisch leitenden Anteil (A. Meyers β -Amylose, Maquennes Amylopektin) und einen Anteil ohne diese Eigenschaften (Maquennes Amylosen), — Die relative Menge dieser beiden Anteile ist bei verschiedenen Stärken verschieden. Die Stärkesorten des Handels enthalten in der Trockensubstanz 0,03—0,7% N entsprechend 0,2—4,4% Eiweiß¹⁾. Phosphor ist in den Stärkekörnern an Stärke gebunden. Er kann mit verdünnten Säuren nicht entfernt werden, hieraus folgt, daß Phosphor keine Verunreinigung in der Stärke sein kann²⁾. Die Kartoffelstärke muß man sich nach Tryller³⁾ nach den Aschenanalysen als Kalksalz einer dreibasischen Stärkephosphorsäure $(C_6H_{10}O_5)_n(OH)PO<\overset{O}{\underset{O}{\parallel}}>Ca$, vorstellen, wobei $n = 260$ für 0,165% P_2O_5 . Ein Teil des Calciums ist stets durch Mg, K, Na, Fe und Mn vertreten. In der Kartoffel ist die Stärke als saures Kaliumsalz vorhanden, bei der Herstellung erfolgt Umsetzung mit dem Kalk des Betriebswassers. Man kann Schwermetallsalze der Stärkephosphorsäure herstellen. Alle diese Reaktionen spielen sich bei unverändertem Stärkekorn ab³⁾. Stärke und Aschengehalt liefern zur Ermittlung des Ausmahlungsgrades der Mehle brauchbare Resultate⁴⁾. In Resorcin gut löslich⁵⁾.

Spezifische Wärme der Kartoffelstärke 0,303 (0—80°); der Reisstärke 0,308 (0—80°); mittlere Atomwärme der Kartoffelstärke 2,3, der Reisstärke 2,3⁶⁾. Verbrennungswärme 4183 Cal. für 1 g Substanz⁷⁾.

Wässrige Lösungen von Stärke werden unter dem Einfluß der stillen elektrischen Entladung und der Glimmentladung bei und ohne Gegenwart von Sauerstoff hydrolysiert; der noch nicht hydrolysierte Teil der Stärke wird dabei in anderer Weise, vielleicht im Sinne einer Polymerisation, verändert, so daß er dann gegen Diastase widerstandsfähiger ist als unbehandelte Stärke⁸⁾. Wenn man einen elektrischen Strom durch ein elektrisch leitendes, die Stärke enthaltendes Bad leitet, und den Prozeß unterbricht, bevor das Stadium überschritten ist, in dem die Stärke löslich wird, so gibt das Produkt mit Lauge Lösungen, die weniger viscos sind als andere Stärkelösungen⁹⁾. Eine zusammenfassende Darstellung der Arbeiten von Samec über die kolloiden Zustandsänderungen der Stärke, über die physikalische Chemie und das Löslichwerden der Stärke¹⁰⁾. Vollständige Verkleisterung findet bei Roggenstärke bei 70,75°, bei Weizenstärke bei noch höherer Temperatur statt. Beginn bei Roggenstärke 45—50°, bei Weizenstärke 50—55°¹¹⁾. Bei Temperaturen von 55—65° ist Weizenstärke in weit geringerem Maße verquollen als Roggenstärke¹²⁾.

Die Stärke behält in kaltem Wasser ihre Form, während sie in genügend hoch erhitztem Wasser verkleistert. Die Verkleisterung der Stärke vollzieht sich demnach in dem Augenblick, wo die Amylose in Lösung geht, und das Amylopektin frei wird¹³⁾. Der Kleister ist also in der Hitze eine Lösung von Amylosen, verdickt durch Amylopektin; beim Erkalten scheiden sich indessen die Amylosen ab, die mit der Zeit unlöslich werden, so daß der Kleister zu dieser Zeit ein Gemisch von Amylopektin mit in Wasser suspendierten, mehr oder weniger kondensierten Amylosen ist. Die Häutchen, welche sich beim Verdampfen von Stärkelösungen bilden, bestehen lediglich aus stark kondensierter Amylose¹³⁾. Die Alterungsgleichung ist bei jeder Stärkeart eine andere. Das Altern erfolgt am schnellsten bei dem aus löslicher Stärke hergestell-

¹⁾ Ludwig Möser, Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. **83**, 113—116 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 437.

²⁾ J. C. Northrop u. S. M. Nelson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 472—479 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 943.

³⁾ H. Tryller, Chem.-Ztg. **44**, 833—834 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 76.

⁴⁾ J. Gerum, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel **37**, 145 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 674; **1920**, IV, 191.

⁵⁾ A. Hochstetter, D.R.P. 268 621, ausg. 22. 12. 1913; Chem. Centralbl. **1914**, I, 310.

⁶⁾ M. Padoa, Gazz. chim. ital. **50** [II], 312—317 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 589.

⁷⁾ P. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz u. A. Wälti, Helv. chim. acta **4**, 678 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 320.

⁸⁾ Walther Löb (Walther Löb u. A. Sato), Biochem. Zeitschr. **69**, 1—35 [1915].

⁹⁾ Ellery H. Harway, Amer. Pat. 1 366 653 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 609.

¹⁰⁾ Max Samec, Int. Z. Biol. **1**, 173—188 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1145.

¹¹⁾ W. Herter u. E. Meyer, Zeitschr. f. d. ges. Getreidewesen **12**, 43 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 142.

¹²⁾ W. Herter, Textilber. üb. Wissensch., Ind. u. Handel **1**, 8—9 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 76.

¹³⁾ Ch. Tanret, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **17**, 83—97 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 73.

ten Amylodextrin. Lösliche Stärke stellt ebenfalls schon ein einheitliches Produkt dar. Dies zeigt sich in der Annäherung ihrer Alterskonstanten an diejenigen des Amylodextrins. — Der Kondensationszustand der Getreidestärken ist ein sehr uneinheitlicher¹⁾. Die quantitative Verfolgung der Fällung einer in üblicher Weise bereiteten kolloidalen Lösung von Kartoffelstärke mit kolloidalem Eisen zeigte, daß darin Fraktionen (α , β und γ) zu unterscheiden sind, die 80% bzw. 9% und 11% der Stärkegranulose betragen²⁾. Die Fraktion α fällt durch kolloidales Eisen allein, β durch dieses und gleichzeitig anwesende Elektrolyte, γ unter keiner von diesen Bedingungen. Die Einwirkung von Jod in Gegenwart von Elektrolyten zeigt in der Stärke einen unlöslichen Bestandteil, der nicht mit Jod reagiert (Amylocellulose), ferner, daß alle löslichen Bestandteile durch Jod in Gegenwart von Elektrolyten (MgSO_4) gefällt werden, wobei die letzte Fraktion mit Jod die Braunfärbung der Dextrine aufweist³⁾. Über die Geschwindigkeit der Entwicklung von Kohlendioxyd aus Stärkelösungen³⁾.

Bei etwa 100° bereiteter Stärkekleister ist keine Lösung, sondern eine Suspension stark hydratisierter und gequollener Stärkekörner, welche bei 150° in eine kolloidale Lösung übergeht. Beide zeigen die Erscheinung der Rückbildung. Diese führt bei den Stärkelösungen zu „künstlicher Stärke“, d. h. reiner Amylose, bei altem Stärkekleister dagegen zur Ausscheidung der umhüllenden Schichten, d. h. des Amylopektins. Dieses rückgebildete Amylopektin widersteht der Einwirkung der Diastase. Ob zwischen Amylose und Amylopektin chemische Unterschiede bestehen, ist nicht mit Sicherheit zu beantworten⁴⁾.

Behandelt man das zurückgebildete Amylopektin, das sich aus altem Stärkekleister ausscheidet und durch Behandlung mit Diastase isoliert werden kann, mit Wasser bei 150°, so entsteht eine gelbliche Lösung, aus der beim Abkühlen ein Niederschlag mit allen Eigenschaften der künstlichen Stärke ausfällt. Hieraus ergibt sich eine nahe Beziehung zwischen der Hülle des Stärkekorns und der Amylose von Maquenne⁴⁾.

Die Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser in Gegenwart von Stärke geht, wie in Gegenwart von anderen Kolloiden, mit wachsendem Druck durch ein Minimum. — Die Herstellung der Stärkelösung hat keinen merklichen Einfluß auf die Löslichkeit der Kohlensäure. Während die Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser bei 25° 0,824 ist, ist sie in 5proz. Stärkelösung bei 274,1 mm 0,812, bei 758,7 mm 0,801 und bei 973,7 mm 0,803⁵⁾.

Bestimmung der Viscosität: 12 g Stärke werden mit 300 ccm Wasser 10 Minuten gekocht und 200 ccm davon zur Bestimmung der Viscosität in Scotts Viscosimeter verwendet. Um die Viscosität nach einstündigem Kochen mit Dampf zu kennen, wird ein Kessel von 1¼ Gallonen Inhalt mit zwei in entgegengesetzter Richtung beweglichen Rührern und Dampfzuleitung verwendet. Gekocht werden 0,5—2,5 Pfund Stärke in 1 Gallone Wasser⁶⁾. Stärkelösungen wurden von der Pukallschen Zelle aufgenommen⁷⁾. Stärke adsorbiert Kochsalz relativ stark. Kupfersulfat wird in konzentrierter Lösung negativ, in schwacher Lösung positiv adsorbiert⁸⁾.

Eine Reihe physikochemischer Merkmale der Stärkelösungen zeigen Veränderungen, die in zwei Punkte gefaßt werden können: Schwankungen im Phosphorgehalt und Verschiebungen des Dispersitätsgrades. Es gibt außerdem Vorgänge, die bei Konstanz dieser Merkmale sich abspielen, aber von der Reaktion der Lösung beeinflusst werden. Die innere Reibung von Stärkelösungen verändert sich mit zunehmender Laugenkonzentration (bei 25°) nicht kontinuierlich; die Reibungskurve hat ein Maximum (bei etwa $5,10^{-4}$ n · KOH resp. NaOH) fällt dann ab, um wieder zu steigen. — Wenn die Phosphatabgabe durch Erhitzen der wässrigen Lösungen steigt, verringert sich auch die Empfindlichkeit der Stärke gegen Laugen. Eine Reaktion der Lauge mit dem Phosphorsäurekomplex muß der Grund dieser Erscheinungen sein. Bei der Laugenbindung der Amylophosphorsäure dürften sich auch Ionisationsverhältnisse der letz-

¹⁾ Hermann Sallinger, Kolloidchem. Zeitschr. **25**, 111 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 861.

²⁾ John Mellanby, Biochem. Journ. **13**, 28 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 256.

³⁾ Alexander Findlay u. George King, Journ. of Soc. Chem. **105**, 1297 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 469.

⁴⁾ A. Reyehler, Bull. de la soc. chim. de France [4] **29**, 311—316 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1501.

⁵⁾ Alexander Findlay u. Owen Rhys Howell, Journ. of Chem. Soc. **107**, 282—284 [1915].

⁶⁾ G. M. Mac Nider, Journ. of industr. a. engin. chem. **9**, 597—599 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 873.

⁷⁾ L. Vanino u. A. Schinner, Archiv d. Pharmazie **253**, 471—551 [1919].

⁸⁾ K. Scheringa, Pharm. Weekbl. **57**, 1289—1294 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 131.

teren verschieben. — Auch der osmotische Druck hängt von der Laugenkonzentration ab. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ hat andere Wirkung als KOH und NaOH , und verursacht eine starke Viscositätsdepression. NH_3 bewirkt keine Depression¹⁾²⁾.

Untersuchungen an der Stärke von Getreide, Reis und Mais zeigen, daß Lösungen von Calciumchlorid, Bariumchlorid, besonders aber Magnesiumchlorid ihre Umwandlung in Amylopektin beschleunigen, die Sulfate sie stark verzögern. Zusatz von Wasser verlangsamt die Umwandlung³⁾.

Nach Bildung der amylophosphorsauren Salze ist die Reaktion zwischen der Stärke und der Lauge noch nicht beendet. In Konzentrationen oberhalb 10^{-3}n KOH , resp. NaOH , tritt eine enorme Hydratation der Stärke ein. Bei NaOH flaut die Wirkung auf die innere Reibung oberhalb $5,10^{-3}\text{n}$ wieder ab. Bei $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ist diese Wirkung im Anstieg weit geringer, gegen $5,10^{-3}\text{n}$ tritt ein zweites Maximum ein, nach welchem die Viscosität langsam abfällt. NH_3 konnte keine wesentliche Änderung der Hydratation bewirken. Bei weiterer Steigerung des KOH -, resp. NaOH -Gehaltes nimmt die innere Reibung wieder ab. Bei 10^{-2}n -Lauge und darüber wird auch das Stärkekorn angegriffen und geht oberhalb $5,10^{-2}\text{n}$ partiell in Lösung. Bei der Neutralisation der Lauge fällt ein großer Teil der Stärke wieder aus.

Nimmt man in einem Stärke-Mol. ein Atom Phosphor an, Mol.-Gewicht 38,000, so müßten phosphorhaltige und phosphorfrie Bruchstücke gebildet werden. Aus 100 g Stärke konnte Samec¹⁾²⁾ nach Einwirkung von $1,2 \cdot 10^{-1}\text{n}$ Lauge 49 g phosphorhaltige und 38 g phosphorfrie Substanz isolieren. Nach einstündigem Erhitzen der Stärkelösungen mit Laugen auf 120° zeigen der osmotische Druck, das Drehungsvermögen interessante Änderungen. — Diese zeitlichen Veränderungen, besonders bei noch längerem Erhitzen und mit wachsender Laugenkonzentration, waren von einer Phosphorsäureabgabe begleitet.

Die Alkalien wirken besonders verkleisternd auf die Stärke ein⁴⁾, und gestatten die Verfolgung des Vorganges in allen Einzelheiten. Am deutlichsten zeigt sich die Verkleisterung mit einer 0,75proz. Kalilauge, die Konzentration des Kalis schwankt jedoch mit der verwandten Stärkeart. Eine gleiche Wirkung ist mit einer 0,75proz. Sodalösung erreichbar, während selbst hinreichend konzentriertes Ammoniak wirkungslos ist. Bei der Untersuchung von Neutralsalzen und einigen organischen Verbindungen auf ihr Verkleisterungsvermögen erzielte Rey chler bei Verwendung von Mehl folgende Ergebnisse: Sehr schwache Wirkung hatten Kochsalz und Chlorcalcium; eine deutliche Wirkung, die jedoch, auch bei Verwendung konzentrierter Lösungen, geringer als die einer 0,75proz. Lauge war, hatten Salmiak, Stannochlorid, Sublimat, Bleinitrat, Bariumrhodanat, Natriumbenzoat; der Wirkung einer 0,75proz. Lauge entsprachen (in den in Klammern angegebenen Konzentrationen in alkoholischer oder wässriger Lösung) Natronlauge (0,53%), Kaliumjodid (26—28%), Chlorzinkammoniak (28%), Mercurinatriumchlorid (30—35%), Ammoniumnitrat (30—35%), Silbernitrat (29%), Bleichlorat-Natriumchlorat Doppelsalz (40%), Kaliumrhodanid (12—15%), Ammoniumrhodanid (14—15%), Kaliumxanthogenat (12—15%), Chloralhydrat (55%)⁴⁾.

Die Einwirkung von Säuren auf Stärke ist wesentlich dasselbe, wie die Einwirkung von Enzymen, welche zu Glucose führen, ebenso auch konz. und rauchende Salzsäure. — Bei der Hydrolyse von Stärke wurde in rauchender Salzsäure ein Ansteigen der Geschwindigkeitskonstante um 23% und ein 30proz. Ansteigen in konz. HCl beobachtet⁵⁾. Die invertierende Kraft der Fluorwasserstoffsäure ist 17 mal kleiner als die der Chlorwasserstoffsäure. Steigerung der Fluorwasserstoffsäuremenge führt zu rasch zunehmender Zersetzung und Reversion der gebildeten Glucose⁶⁾. Über die physikalisch chemischen Änderungen beim Löslichwerden der Stärke unter der Einwirkung der Säuren, beim Entaschen durch Kältekoagulation und durch Austrocknen haben Samec und Jencic⁷⁾ Versuche angestellt.

¹⁾ Samec u. Jencic, Kolloidchem. Beihefte **7**, 137 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 945.

²⁾ Max Samec, Kolloidchem. Beihefte **8**, 33—62 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1016.

³⁾ H. Courtonne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **171**, 1168—1170 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 728.

⁴⁾ A. Rey chler, Bull. de la soc. chim. Belgique **29**, 118—122 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 563.

⁵⁾ Arthur John Daish, Journ. of Chem. Soc. London **105**, 2053—2065; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1302; und ebendort **105**, 2065—2073; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1302.

⁶⁾ Eduard Kunz, Zeitschr. f. Spiritusind. **38**, 295—296 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 783.

⁷⁾ M. Samec u. S. Jencic, Kolloidchem. Beihefte **7**, 137—171 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 947.

S. C. Blake¹⁾ konnte mit dem Colorimeter von Dubosque die Hydrolysestadien der Stärke schön bestimmen. Dabei geht Amylodextrin dem Erythramylum und dem Erythro-dextrin in der Folge der Bildung voran¹⁾. Er fand, daß künstliche Stärke eine feste Lösung von Amylodextrin und Erythro-dextrin ist. Amylodextrin scheint eine reine krystallinische Substanz zu sein, mäßig löslich in kaltem Wasser, mit Jod sich blau färbend. Amylodextrin fällt durch Alkohol bei ca. 40 Vol.-%. — Erythro-dextrin scheint eine reine Substanz zu sein. Fällbar durch Alkohol von 49—67 Vol.%. Amylodextrin spaltet sich wahrscheinlich zum Erythro-dextrin. Erythramylum scheint eine reine Substanz zu sein, die gleichzeitig mit Erythro-dextrin gebildet wird. Seine Beziehungen zu den Dextrinen sind fast völlig unbekannt. — Durch Zusatz von roher Getreidestärke zu 0,011 n HCl und 150 Minuten langes Kochen erhielt er kleine, farblose Nadeln, aus der in der Stärke enthaltenen Cellulose entstanden. Die Krystallisationstemperatur sank auf 45°. Lintners lösliche Stärke ist fast reines Amylodextrin von einem unlöslichen, mit Wasser bei 50° zerfallendem Material gehalten. Übergangstemperatur ihres Jodids in 1proz. Lösung: 69,5°. Sie krystallisiert nur unterhalb 50°, selbst aus 10proz. Lösung²⁾. Die Säuren (HCl, H₂SO₄, Weinsäure, Oxalsäure, Citronensäure, Essigsäure) wirken bei der Verflüssigung der Stärke nur katalytisch durch ihren Gehalt an H-Ionen. Die Wirkung ist proportional deren Konzentration und nimmt schnell zu mit der Temperatur und Verdünnung³⁾.

Stärke wird durch Acetyl-bromid in Gegenwart von viel Bromwasserstoff in der Kälte nach mehrstündigem Stehen gelöst und so vollständig in ihre Bausteine zerschlagen, daß man nach 1—2 Tagen unschwer etwa 80% der theoretisch möglichen Menge krystallisierter Aceto-Bromglucose gewinnen kann. Während Acetyl-bromid bei Gegenwart geringerer Bromwasserstoffmengen Stärke oder Acetylstärke nur viel langsamer spaltet, so, daß ein erheblicher Teil bei der Maltosestufe abgefaßt werden kann, zerlegt das bromwasserstoffreiche Reagens auch das Disaccharid rasch vollständig⁴⁾. Liefert mit Acetyl-bromid bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit nur amorphe Produkte von geringem Bromgehalt⁵⁾. (Es enthält 3,4% Brom und zeigt $[\alpha]_D$ in Chloroform = +152°.) — Die Anwesenheit von geringsten Essigsäurespuren veranlaßt die Bildung von Acetobrommaltose. — Die Ausbeute beträgt, wie bei reiner Maltose. — Führt man die Reaktion bei 0—10° aus, so ist die Menge gleichzeitig entstandener Glucose so gering, daß ihre Anwesenheit nur mittels des Glucosazons nachgewiesen werden kann. — Da acetylierte Stärke mit Acetyl-bromid keine bromhaltigen Produkte gibt, ist die Öffnung des Anhydridrings der Stärke auf die Wirkung von sekundär entstehendem Bromwasserstoff zurückzuführen⁵⁾. — Stärke bildet schon mit etwa 60proz. Wasserstoffsuperoxydlösung leicht viscose Lösungen⁶⁾. Wenn die Hydrolyse von Casein nach dem Verfahren von van Slyke in Gegenwart von Stärke ausgeführt wurde, ergab sich eine völlig andere Verteilung der Aminosäuren⁷⁾.

In Übereinstimmung mit v. Kaufmann⁸⁾ stellt Jacoby⁹⁾ fest, daß der Ausfall der Stärkereaktion mit Jod nach Einwirkung von Formaldehyd nicht auf einem Abbau¹⁰⁾ der Stärke beruht, sondern auf dem Eingehen einer lockeren Verbindung⁹⁾. Gegenüber den An-

¹⁾ S. C. Blake, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 1245 [1916]; **39**, 315 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 431; **1918**, I, 120.

²⁾ S. C. Blake, Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, 623—636 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 383.

³⁾ P. Bettinger, Bull. de Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **37**, 126—131 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 697.

⁴⁾ Max Bergmann, u. Franz Beck, Bericht d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1574—1578 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, 779 [1921].

⁵⁾ P. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz u. A. Wälti, Helv. chim. acta **4**, 678 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 320.

⁶⁾ Max Bamberger u. Josef Nußbaum, Monatshefte f. Chemie **40**, 411 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 72.

⁷⁾ E. B. Hart u. Burnett Sure, Journ. of Biolog. Chem. **28**, 241—249 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 873.

⁸⁾ v. Kaufmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 198 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 310.

⁹⁾ Martin Jacoby, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 558 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 609. — W. v. Kaufmann u. A. Lewite, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 616 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 609.

¹⁰⁾ Gertrud Woker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 2311; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1033; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 679, 1188 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 16, 527. — Gertrud Woker u. H. Maggi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 790 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 124.

gaben von G. Woker und H. Maggi¹⁾ kann die Spaltung der Stärke mit Formaldehyd nicht erreicht werden²⁾.

Samec und Mayer³⁾ sehen in der Stärkeformaldehydreaktion von Woker und Maggi lediglich die Bildung einer labilen Additionsverbindung, nach deren Zerlegung die Stärke wieder unverändert zurückverwandelt werden kann. Die mittlere Molargröße der Formaldehydstärke ist die gleiche wie die der nativen Stärke. Formaldehyd ist außerstande, an diastatischen Abbauprodukten der Stärke resynthetische Prozesse einzuleiten.

Zur Herstellung von Indicatorstärkelösung werden 10 g lösliche Stärke (Lintner) mit 750 ccm $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit ausgekochtem Wasser kräftig verrührt, mit gleichem Wasser auf 2000 ccm aufgefüllt, die Lösung mit 1 ccm Toluol durchgeschüttelt, noch warm in das mit seitlichem Abschluß versehene Vorratsgefäß gebracht und dort mit einer ca. 1 cm dicken Schicht von Vaselineöl übergossen. Die Lösung hält sich über $\frac{1}{2}$ Jahr⁴⁾.

Gärung. Stärke wird von *Micrococcus spumaeformis* nicht assimiliert⁵⁾. Wahrscheinlich sind die früher beschriebenen Fälle von Autolyse rein wässriger Stärkelösungen auf das Vorhandensein eines Bacteriums zurückzuführen. Dieses Bacterium bildet ein intensiv schwefelgelbes Pigment und ist jedenfalls nahe verwandt dem Schardingerschen *Bacillus macerans*⁶⁾. Die Stärke wird durch schleimige Milchstreptokokken (*Streptococcus lactique glaireux*) in einem Saccharose- und Ammoniumnitrat enthaltenden Nährboden aber nicht in gewöhnlichem Peptonwasser angegriffen⁷⁾.

Keine Bildung von Säuren durch *Bacillus phenologenes* in Peptonwasser mit Stärke usw.⁸⁾. Wird von *Oidium lactis* nicht angegriffen, nicht assimiliert⁹⁾. *Penicillium oxalicum* erzeugt Oxalsäure¹⁰⁾. Wird durch pentosezerstörende Bakterien nicht vergoren¹¹⁾. *Bacillus granulobacter pectinivorum* vermag beim Wachstum in einem stärkereichen Medium die Stärke durch Wirkung eines Proenzym in Glucose zu verwandeln¹²⁾. Das von Roßkastanien erhaltene Stärkemehl wird nach Extraktion mit kaltem Wasser durch *Bacillus granulobacter pectinivorum* vergoren, wobei Aceton und Butylalkohol erhalten wird¹³⁾.

Geschichtlicher Überblick über die Gewinnung von Aceton durch Gärung im großen¹⁴⁾. Über den Aceton und die n-Butylalkoholvergärung und den Mechanismus des Gärungsprozesses¹⁵⁾. Darstellung von Aceton und Butylalkohol mittels eines bakteriologischen Verfahrens aus Stärke

¹⁾ G. Woker u. H. Maggi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 1594 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 780.

²⁾ M. Jacoby, W. v. Kaufmann, A. Lewite u. H. Sallinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 681—685 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 773.

³⁾ M. Samec u. Arca Mayer, Kolloidchem. Beihefte **13**, 165—192 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 443.

⁴⁾ R. J. Müller, Journ. of industr. a. engin. chem. **11**, 963 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 669.

⁵⁾ Henri Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **160**, 151—152 [1915].

⁶⁾ W. Biedermann, Fermentforschung **1**, 474 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 406; Fermentforschung **2**, 200 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 738; Fermentforschung **2**, 458 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 635. — Hermann Sallinger, Fermentforschung **2**, 449 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 635. — Biedermann, Fermentforschung **4**, 1 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 639.

⁷⁾ H. Violle, Annales de l'Inst. Pasteur **35**, 218 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 51.

⁸⁾ Albert Berthelot, Annales de l'Inst. Pasteur **32**, 17—36 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 130.

⁹⁾ M. Beijerinck, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**, 1089 bis 1097 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 761.

¹⁰⁾ James N. Currie u. Charles Thom, Journ. of Biolog. Chem. **22**, 287 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 1205.

¹¹⁾ E. B. Fred, W. H. Peterson u. Andrey Davenport, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 175 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 670.

¹²⁾ Horace B. Speakman, Journ. of Biolog. Chem. **41**, 319 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 153.

¹³⁾ Charles Weizmann u. Henry Michael Spiers, Engl. Pat. 164 762; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 817.

¹⁴⁾ F. Nathan, Journ. Soc. Chem. Ind. **39**, 271 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 292; Amos Gill, Journ. Soc. Chem. Ind. **39**, 273 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 292.

¹⁵⁾ J. Reilly, W. J. Hickinbom, Chem. Trade Journ. **65**, 331 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 112. — Joseph Reilly, Wilfred John Hickinbom, Francis Robert Henley u. Aage Christian Thaysen, Biochem. Journ. **14**, 229—251 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 376.

beschreibt Speakman¹⁾. Wird durch *Bacillus acetoethylicus* unter Acetonbildung vergoren²⁾. Verfahren zur Gewinnung von Aceton und Butylalkohol durch Vergärung stärkehaltiger Rohstoffe, die neben der Stärke Saponine oder andere schaumbildende Stoffe enthalten. Die Früchte werden ganz oder geschält und zerkleinert bei 120—130° eingemaischt und die auf 60—70° abgekühlte Maische zwecks Vermeidung von Schaumbildung während der Gärung mit Malz versetzt. Nach 2—3stündigem Stehenlassen bei dieser Temperatur wird die Maische sterilisiert, auf 37° abgekühlt und mit dem Ferment (*Bacillus granulobacter pectinovorum*) geimpft³⁾. Die Herstellung von Aceton und Butylalkohol durch Vergären stärkehaltiger Rohstoffe geschieht auf folgende Weise: Man unterwirft die kohlenhydrathaltige sterilisierte Maische unmittelbar der Einwirkung geeigneter Schimmelpilze oder deren Enzyme von stark proteolytischer Wirkung, gibt dann eine oder mehrere Bakterienarten der Amylobakteriengruppe zu und vergärt die Maische. Man erhält ein Gemisch aus Aceton und Butylalkohol in einer Ausbeute zwischen 15—20% der angewendeten Getreideart⁴⁾. Die Vergärung der Roßkastanien geht sogar in Gegenwart des natürlichen Schalengehaltes (85,5% Kern, 14,5% Schale) vor sich, indes verzögert ein übermäßiger Schalengehalt des Mehles die Vergärung⁵⁾. Die Untersuchungen über die Gasentwicklung bei der Aceton- und Butylalkoholgärung der Stärke führten zu dem Schlusse, daß das Aceton aus der zunächst gebildeten Buttersäure durch Oxydation über Acetessigsäure entsteht, Butylalkohol durch Reduktion jener⁶⁾. *Bacterium acetoethylicum* bildet aus 2 proz. Stärkelösung unter Zusatz von 1% Pepton und 2% CaCO_3 zur Bindung entstehender Ameisensäure, 8—10% Aceton und 20—24% Alkohol⁷⁾.

Die Nachprüfung von Biedermanns⁸⁾ Angaben ergab⁹⁾, daß die Spaltung der Stärke durch wässrige Lösung von verasertem Speichel erfolgen kann, aber ebenso durch diejenige von Harnasche, sowie durch 0,9—1,0 proz. Kochsalzlösung, besser bei 38° als bei 15°, bei 0° fast gar nicht, niemals aber in aseptischer Lösung. Diese Spaltung wird als bakterieller Vorgang gedeutet, der durch die verschiedenen Salzlösungen begünstigt wird. Zersetzung durch *Granulobacterium butylicum*¹⁰⁾. Die Stärke von Kartoffeln, oder besser von Maismehl, wird durch *Granulobacterium butylicum* (Beijerinck) vollständig vergoren. Über die Hälfte der gebildeten Alkohole ist wahrscheinlich n-Butylalkohol, dann Propyl und Isopropylalkohol, Äthylalkohol, Isobutylalkohol. Sekundäre Butyl- und Amylalkohole fehlten, ebenso wie tertiäre Alkohole. Neben den Alkoholen wurden die entsprechenden Oxydationsprodukte vorgefunden, also: Essigsäure, Aceton (1 Vol. % des alkoholischen Gemisches), Propionsäure, Isobuttersäure(?) n-Buttersäure¹⁰⁾.

Derivate (Bd. II, S. 151; Bd. VIII, S. 37). **Chlor- und Bromcalciumstärke**¹¹⁾ wird dargestellt, indem man annähernd gleiche Teile Halogencalcium und Stärke bei gewöhnlicher Temperatur mit nur so viel Wasser zu einem Brei verrührt, daß die Reaktionsmasse ohne Wasserzufuhr erstarrt. Das Produkt ist unmittelbar lufttrocken.

Stärkephosphorsäure¹²⁾. Die Phosphorylierung der Stärke geschieht durch POCl_3 (in Chloroform). Als Neutralisationsmittel wurde CaCO_3 , später noch 10% CaO verwendet. Aus der vom Chloroform getrennten und eingedampften wässrigen Lösung fiel durch Alkohol eine Ca-Verbindung, aufgefaßt als Ca-Salz einer Stärkephosphorsäure. Dargestellt wurde auch das Pb-Salz. In beiden Salzen finden sich P und Metall in atomistischem Verhältnis¹²⁾. Die Ein-

¹⁾ Horace B. Speakman, Journ. Soc. Chem. Ind. **38**, 155—161; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 737.

²⁾ John H. Northrop, Lauren H. Ashe u. James K. Senior, Journ. of Biolog. Chem. **39**, 1 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 695.

³⁾ C. Weizmann, Engl. Pat. 150360, 1920; Chem. Centralbl. **1921**, I, 313.

⁴⁾ Ch. Weizmann u. G. A. Hamlyn, Engl. Pat. 164 023; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 718.

⁵⁾ Amos Gill, Journ. Soc. Chem. Ind. **38**, 411 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 588.

⁶⁾ Horace B. Speakman, Journ. of Biolog. Chem. **43**, 401—411 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 38.

⁷⁾ John H. Northrop, Lauren H. Ashe u. R. R. Morgan, Journ. of industr. a. engin. chem. **11**, 723—727 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 718.

⁸⁾ Biedermann, Fermentforschung **1**, 385 [1916]; **2**, 458 [1919]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 406; **1919**, III, 458.

⁹⁾ Eudoxie Bachrach, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **83**, 1583—1584 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 443.

¹⁰⁾ T. Folpmers, Tijdschr. v. Vergelijkende Geneesk. **6**, 33 [1921]; ausführl. Ref. Ber. ges. Physiol. **6**, 449 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 47.

¹¹⁾ Eduard Ritsert, D.R.P. 308 616 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 880.

¹²⁾ Johannes Kerb, Biochem. Zeitschr. **100**, 3—14 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 284.

wirkung von Takadiastase auf Stärkephosphorsäure führte zu einer als Ca-Salz isolierbaren rechtsdrehenden Hexosemonophosphorsäure, die durch Hefe vergoren wird¹⁾. $C_{17}H_{31}O_{16}(H_2PO_3)^2)$, konnte aus teilweise hydrolysierte Stärke gewonnen werden, stabiler gegen Hydrolyse als Samecs³⁾ Amylophosphorsäure. Die durch das Bleisalz erhaltene freie Säure reduziert Fehlingsche Lösung, gibt einen reduzierenden Zucker, der 65% Glucose entspricht. $[\alpha]_D^{25} = 108^\circ 30'$; Glucosazon, Schmelzp.: 204° , $[\alpha]_D = -27'$.

Methylostärke⁴⁾, $(C_6H_9O_4-O-CH_3)_x$. Aus 10 g Stärke in 300 g Wasser durch Erwärmen mit 64 g Silberoxyd auf $45-60^\circ$ unter portionsweisem Zusatz von 84 g Methyljodid, Entfernen des Jodsilbers und Wiederholung der Methylierung. — Das Präparat enthält etwa 4% Asche aus Silberverbindungen bestehend. — Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Chloroform. — Die wässrige Lösung ist ultrafiltrierbar. Das Mol.-Gewicht in Phenol beträgt 1259; im Wasser, wahrscheinlich infolge des Aschengehaltes nur 508.

Dimethylostärke⁴⁾, $[C_6H_9O_3(O-CH_3)_2]_x$. Durch Zusatz von 126 g Dimethylsulfat zu einem siedenden Gemisch aus 10 g Stärke in 800 ccm Wasser und 330 g Bariumhydroxyd in 800 ccm Wasser, Wiederholung des Zusatzes von Dimethylsulfat und Baryt und Zersetzung des methylschwefelsauren Bariums durch tagelanges Kochen der alkalischen Lösung. — Die gesamten Operationen werden am Filtrat vom Bariumsulfat nochmals wiederholt. Fast farblose Masse, leicht löslich in Wasser, heißem Alkohol-Chloroform, Aceton, Bromoform, Methyljodid. Die wässrige Lösung trübt sich beim Aufkochen. — Die ultrafiltrierten Lösungen in Wasser, Chloroform und Bromoform (Porengröße $20 \mu\mu$) sind optisch leer. Die wässrigen Lösungen lassen sich unverändert eindampfen; die trockene Methylostärke löst sich in Wasser und anderen Lösungsmitteln wieder klar auf. Mol.-Gewicht der ultrafiltrierten Substanz in Wasser 1108, in Phenol 1300. $[\alpha]_D$ in Wasser meist $+190^\circ$. — Reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Diastase, Ptyalin und Bacillus macerans bewirken keinen Abbau. — In wässriger Lösung unter einem Potentialgefälle von 60 Volt findet keine Überführung statt. — Bei der Methylierung der Stärke (10 g) mit 90 g Natriumhydroxyd und 126 g Dimethylsulfat bei $50-100^\circ$ wurden Präparate mit 35,5% Methoxyl erhalten. — In kaltem Wasser klar löslich, beim Erhitzen tritt Trübung und Ausfällung ein; beim Abkühlen erfolgt wieder Lösung. Ist zum Teil ultrafiltrierbar. — Salze und Laugen salzen die Methylostärke teilweise aus. — Mol.-Gewicht in Wasser 1830⁴⁾. Methylierte Weizenstärke⁵⁾: Mol.-Gewicht in Wasser, nach der Gefriermethode 1060. — Methoxylgehalt 25,2%;

$$[\alpha]_D = \frac{+1,58 \cdot 9,1868}{0,5 \cdot 1 \cdot 0,1605} = +181^\circ$$

Methylierte Reisstärke: Methoxylgehalt 31,46%. Mol.-Gewicht in Wasser 844. —

$$[\alpha]_D = \frac{+3,08 \cdot 15,718}{0,5 \cdot 1 \cdot 0,507} = +191^\circ$$

Methylierte Maisstärke: Methoxylgehalt 30,49%. — Mol.-Gewicht in Wasser etwa 900—1200. — Physiologische Eigenschaften: Wird von den Fermenten des Schnecken-darmes nicht gespalten⁵⁾.

Stärkeäthyläther⁶⁾. Aus in 10 proz. Natronlauge gelöster Stärke und Diäthylsulfat bzw. Äthyljodid erhält man je nach der Menge des Alkylierungsmittels Stärkeäthyläther, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser unterscheiden. Der in heißem Wasser unlösliche oder wenig lösliche Äther, eine weiße pulverige oder flockige Masse, ist in kaltem Wasser, Ameisensäure, Essigsäure, wässrigem Pyridin löslich, in Alkohol wenig löslich. Der in heißem und kaltem Wasser unlösliche Äther, ein weißes Pulver, ist leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, Ameisensäure, Anilin, Pyridin, Aceton, Chloroform, Tetrachlormethan, Toluol, Terpentinöl usw.⁶⁾.

¹⁾ Johannes Kerb, Biochem. Zeitschr. **100**, 3—14 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 285.

²⁾ John C. Northrop u. S. M. Nelson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 472—479 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 943.

³⁾ Max Samec, Kolloidchem. Beihefte **6**, 23 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 719.

⁴⁾ P. Karrer u. C. Nägeli, Helv. chim. acta **4**, 185 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 935; P. Karrer, Helv. chim. acta **3**, 620 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 880.

⁵⁾ P. Karrer, C. Nägeli; O. Hurwitz u. A. Wälti, Helv. chim. acta **4**, 678 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 320.

⁶⁾ Leon Lilienfeld, Österr. Pat. 82 866; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 41.

Acetylstärke¹⁾: Weizenstärke wurde ohne Katalysator durch Essigsäureanhydrid überhaupt nicht angegriffen, bei 35° in Gegenwart von Katalysator auch nicht in Lösung gebracht. H₂SO₄, HJ, HBr, HCl waren die Reihenfolge bei der Einwirkung; Pyridin, ZnCl₂ und Natriumacetat wirkten sehr schwach oder überhaupt nicht ein.

Versuche	{	Stärke	H ₂ SO ₄	0,00355 Mol. bei 35°	0 024	{	Acetylierungs- geschwindigkeit in 1 Stunde
		„	RBr	0,0172 „ „	35° 0,054		
		„	HJ	0,0092 „ „	35° 0,009		
		„	H ₂ SOH	0,0149 „ „	35° 0,073		

Carbonat der Stärke²⁾. Darstellung nach D.R.P. 268 621 (siehe bei Rohrzucker-carbonat).

Jodstärke. Die Empfindlichkeit der Reaktion zwischen Jod und Stärkekleister beträgt nach Chrétien und Vandenberghe bei 10° 0,10 cem $\frac{1}{100}$ n-Jodlösung³⁾. Lottermoser⁴⁾ bestätigt die Feststellung von Mylius⁵⁾, daß zur Blaufärbung der Stärke durch Jod die Gegenwart von Jodionen notwendig ist. Die Messung des Potentials Jod-Jodion in einer Stärkelösung ergibt die typische Adsorptionskurve $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$ (Freundlich). Kaliumjodid scheint merklich von Stärke nicht adsorbiert werden. Die Adsorption von Trijodionen macht sich nur bei 0,01 n-Kaliumjodidlösung merkbar, bei 0,1 n- und 0,2 n-Lösungen kann sie völlig vernachlässigt werden⁶⁾. Ermittlung der Jodbindungsfähigkeit der Stärke und ihrer Bestandteile⁷⁾. Jodstärke quillt bei höherer Temperatur als J-freie Stärke. — Gequollene und gelöste Stärke bindet J weniger stark als pulverförmige. Bei niedriger Temperatur wird mehr J adsorbiert als bei höherer. Die Adsorption von J durch Stärke verläuft quantitativ, auch bezüglich der Nachadsorption, wie diejenige durch Kohle⁸⁾. Hat sich bei der Behandlung infizierter Wunden sehr gut bewährt. Bei einem Gehalte entsprechend $\frac{1}{50000}$ J werden innerhalb 24 Stunden bei 37° Streptokokken, Pyocyaneus- und Colibacillen abgetötet, Staphylokokken schon bei zehnfach geringerem Gehalte⁹⁾.

Stärke-Natriumhydroxyd¹⁰⁾ (C₁₂H₂₀O₁₀ · NaOH)_x. — Enthält 6,31% Na.

Barytverbindung der Stärke¹¹⁾, Enthält 31,94—32,32% C; 5,37—5,48% H; 15,06% Ba. —

Lösliche Stärke (Bd. II, S. 154; Bd. VIII, S. 39).

Bildung. Eine stärkeähnliche Substanz wird als lösliche Stärke bezeichnet. Sie wird auch aus Glycerin und Mannit durch *Aspergillus niger* gebildet, bei Gegenwart freier Säuren und bei erhöhter Temperatur. Die Bildung der löslichen Stärke hängt wesentlich auch vom Nährboden ab; ausschlaggebendes Moment ist die H⁺-Konzentration. Organische Säuren dienen als C-Quelle und als Stimulans¹²⁾. Bei einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration bildet *Aspergillus niger* aus zahlreichen Kohlenstoffverbindungen in der Nährlösung lösliche Stärke¹³⁾.

¹⁾ Boeseken, S. C. v. d. Berg, u. A. H. Kerstjens, Rev. trav. chem. Pay-Bas **35**, 320—345; Chem. Centralbl. **1916**, II, 173.

²⁾ Armin Hochstetter, D.R.P. 268 621, ausg. 22. 12. 1913; Chem. Centralbl. **1914**, I, 310.

³⁾ E. Chrétien u. H. Vandenberghe, Annales de Chim. analyt. appl. [2] **3**, 19—23 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 695.

⁴⁾ A. Lottermoser, Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 427—428 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 946.

⁵⁾ Mylius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 688 [1887].

⁶⁾ A. Lottermoser, Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 427—428 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 946.

⁷⁾ John Mellanby, Biochem. Journ. **13**, 28 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 256.

⁸⁾ L. Berczeller, Biochem. Zeitschr. **84**, 106—117 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 335.

⁹⁾ Auguste Lumière, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **165**, 376—377 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 39.

¹⁰⁾ P. Karrer, Helv. chim. acta **4**, 816 [1921].

¹¹⁾ P. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz u. A. Wälti, Helv. chim. acta **4**, 678 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 320.

¹²⁾ F. Boas, Biochem. Zeitschr. **81**, 80—86 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 29.

¹³⁾ F. Boas, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **37**, 50 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 888.

Über die physikalisch-chemischen Änderungen bei der Bildung der löslichen Stärke bei verschiedenen Temperaturen haben Samec und Jencic¹⁾ Versuche angestellt.

Bei 105° getrocknete Stärke wurde bei verschiedenen Temperaturen mit wechselnden Mengen trockenem Salzsäuregas behandelt. Die Stärke absorbiert dabei schnell die Salzsäure unter Bildung löslicher Stärke. Diese Bildung hängt von der Höhe der Temperatur und der Länge der Einwirkung der Säure ab. Beim Erhitzen auf mittlere Temperatur war die Umwandlung in 1/2 Stunde vollendet. Der gleiche Effekt wurde in der Kälte innerhalb 24 Stunden erreicht. Anwendung hoher Temperaturen führt zur Bildung von Dextrin. Beide Prozesse laufen jedoch stets nebeneinander her, so daß die lösliche Stärke des Handels stets mehr oder weniger Dextrin enthält²⁾.

Darstellung. Die größte Menge lösliche Stärke resultiert durch Einwirkung von 0,75 Vol. % konzentrierte Salzsäure in 95 proz. Alkohol und Erwärmen für 10 Minuten³⁾. In einem Kolben werden 100 g 95 proz. Alkohol, 5 g H₂SO₄ und 25 g Weizen-, Reis- oder Maisstärke, geschüttelt, 15 Minuten zum Sieden erhitzt (Rückflußkühler) und hiernach auf dem Filter bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit kaltem Wasser gewaschen. Die gewonnene Stärke löst sich in kaltem Wasser nicht, aber in warmem sehr leicht⁴⁾.

Bestimmung: Die quantitative Bestimmung der löslichen Stärke in Gegenwart von Stärke und den hydrolytischen Spaltprodukten; Einzelheiten der Ausführung siehe das Original⁵⁾.

Physiologische Eigenschaften: Drusestrptokokkus spaltet lösliche Stärke unter Bildung von Säure⁶⁾. Pankreasamylase⁷⁾ ergibt bei der Einwirkung auf lösliche Stärke höhere Werte für den gebildeten Zucker als dem Maltosegehalt entsprechen würde, wahrscheinlich bildet sich Glucose. Die Osazonreaktion gelang aber nicht. Malzamylase gibt neben Maltose geringe Mengen Glucose. Takadiastase und Amylase aus *Aspergillus oryzae* bilden etwas mehr Glucose. Amylasen geben mehr Dextrin. Wahrscheinlich sind Maltose, Dextrin, Glucose nicht die einzigen Reaktionsprodukte der Amylasewirkung auf lösliche Stärke⁸⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bei der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung gelingt es, lösliche Stärke in erheblichem Umfange zu hydrolysieren. — Gleichzeitig scheint sich vielleicht durch einen synthetischen Vorgang etwas unlösliche Stärke zu bilden⁹⁾.

Derivate: Barytverbindung der löslichen Stärke¹⁰⁾. — Enthält 30,85—31,51% C; 5,39 bis 5,43% H; 17,82% Ba.

Amylose und Amylopektin.

Darstellung: Versetzt man eine Stärkelösung mit Aceton, so scheidet sich ein flockiger Niederschlag und allmählich ein feines Pulver ab. Die zunächst ausfallende klebrige Masse entspricht dem Amylopektin, das Pulver entspricht den Amylosen Gruzewskas. Das mit Alkohol oder Aceton erhaltene Koagulum ist verschieden, je nachdem man es aus länger oder kürzer gekochten Stärkelösungen ausgefällt hat¹¹⁾.

¹⁾ M. Samec u. S. Jencic, Kolloidchem. Beihefte **7**, 137—171 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 946.

²⁾ Francis C. Frary u. Arthur C. Dennis, Journ. of industr. a. engin. chem. **7**, 214—216 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 1251.

³⁾ James Craig Small, Journ. of Amer. Chem. Soc. **41**, 113—120 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 47.

⁴⁾ A. Leulier, Journ. Pharm. et Chim. **18**, 291 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 857.

⁵⁾ James Craig Small, Journ. of Amer. Chem. Soc. **41**, 107—112 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 47.

⁶⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. I, Abt. **76**, 111—117 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

⁷⁾ Schlesinger, Journ. of Amer. Chem. Soc. **34**, 1105 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1035.

⁸⁾ H. C. Sherman u. P. W. Punnet, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 1877—1885; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1124.

⁹⁾ Walther Löb, Biochem. Zeitschr. **60**, 286 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1496.

¹⁰⁾ P. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz u. A. Wälti, Helv. chim. acta **4**, 678 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 320.

¹¹⁾ M. Samec u. S. Jencic, Kolloidchem. Beihefte **7**, 137—171 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 946.

Amylose (Bd. II, S. 156; Bd. VIII, S. 40).

Darstellung: Vollkommen klare Amyloselösungen werden erhalten durch Ausziehen von Stärke, am besten Weizenstärke mit Wasser von nicht mehr als 80° während kurzer Zeit und mehrtägige Sedimentierung der mit Toluol überschütteten trüben Flüssigkeit. Durch wiederholtes Aufgießen von Wasser und Absetzenlassen lassen sich die Stärkereste so weit reinigen, daß sie bei Zimmertemperatur an Wasser keine mit Jod färbbare Substanz abgeben, sich selbst aber violett färben. Durch nochmaliges Erhitzen mit Wasser auf 80° erhält man nach dem Sedimentieren wieder eine klare Lösung, die sich mit Jod nur schwach blau färbt, nach mehrfacher Wiederholung der Operation wird schließlich auch beim Erwärmen keine durch Jod färbbare Substanz mehr abgegeben¹⁾.

Physiologische Eigenschaften: Rose-Amylose aus Amylopektin erhalten, wird bei der Speichelverdauung in vitro innerhalb 4 Stunden vollständig verdaut²⁾. Ist einer der drei Hauptbestandteile der Stärke aus Cerealien neben Amylocellulose und Amylopektin. Sie wandelt sich im Gegensatz zu Maquenne u. Roux³⁾ durch die Speichelverdauung in vitro über Amylodextrin und Erythrodextrin um, diese Dextrine werden aber so schnell verdaut, daß dieselben nur in Verdauungsgemischen mit sehr niedriger Enzymkonzentration (1 : 99) nachzuweisen sind. Ein bemerkbarer Betrag Achroodextrin geht bei der üblichen Speichelkonzentration in Lösung. Bei langsamer Verdauung wird fast der ganze Amylosebetrag nach Verlauf von 15 Minuten in Lösung als Erythrodextrin erhalten. Amylose wird unter physiologischen Bedingungen im Munde in Dextrine umgewandelt, dieselben werden im Magen verdaut²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amylose enthält viel weniger Phosphorsäure als Amylopektin, in 100 g nur 0,007 g P_2O_5 ⁴⁾. Von den untersuchten Stärkearten löst das Wasser bei derselben Temperatur ganz verschiedene Mengen von Amylose. — Entwirft man für eine bestimmte Stärke die Löslichkeitskurve ihrer Amylosen bei verschiedenen Temperaturen, so erscheint dieselbe sehr unregelmäßig und zeigt recht deutliche Stufen, was entweder auf ein Gemisch von homologen Amylosen von verschiedener Löslichkeit oder auf verschiedene Kondensationsstufen eines und desselben Körpers schließen läßt. — Die Versuche beweisen die Vielfachheit der Amylosen⁵⁾. Ist in heißem Wasser nicht wirklich löslich, sondern bildet ein Hydrogel. — Die Hauptmenge läßt sich bei 80° durch Wasser entziehen, weitere Anteile bei 90°, aber erst durch Wochen gelingendes, annähernd amylosefreie Stromata darzustellen, welche fast den ganzen Vorrat von Amylopektin enthalten, außerdem eine mit Jod sich rot oder braun färbende Substanz⁶⁾.

Amylopektin (Bd. II, S. 159; Bd. VIII, S. 40).

Darstellung: Durch Elektrolyse einer $\frac{1}{2}$ Stunde auf 120° erhitzten 2proz. Stärkelösung erhält man ein durchsichtiges Gel, das 5—8% Amylopektin enthält. Verdünnt man es auf 2%, so besitzt es eine Leitfähigkeit von $53,10 \cdot 10^{-6}$ und nach dem osmotischen Druck ein Molekulargewicht von ca. 140 000. Die Amylose, die man gleichzeitig bei der Elektrolyse erhält, färbt sich mit Jod blau; Molekulargewicht 60—70000. Elektrische Leitfähigkeit: $3-5 \cdot 10^{-6}$. $[\alpha]_D = +189^\circ$. Durch Erhitzen mit Wasser auf 120° hydrolysiert das Amylopektin innerhalb von 8 Stunden vollständig zu Phosphorsäure und Kohlenhydrat⁷⁾. Nach Samec⁴⁾ läßt sich die Trennung von Amylose und Amylopektin besser mit einer Kalilauge von $1-1,5 \cdot 10^{-1}$ normal ausführen. — Ausbeute rund 50% Amylopektin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Durchscheinende, an Gummi arabicum erinnernde Masse. — 100 g Amylopektin enthielten 0,185 g Phosphorpentoxyd. — Eine deutliche Verschiebung des Phosphorgehaltes zugunsten des Amylopektins zeigte sich auch bei der Quellung in Wasser⁴⁾. Das Amylopektin löst sich langsam in mehreren Hundert Teilen siedenden Wassers, rascher aber und in weniger Wasser im Rohr bei 130°. Die Ungleichmäßigkeit,

1) W. Biedermann, Fermentforschung **4**, 1 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 638.

2) J. C. Blake, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 1245—1260 [1916]; Chem. Centralbl. **1917** I, 431.

3) Maquenne u. Roux, Ann. Chim. [8] **9**, 179 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1727.

4) Max Samec, Kolloidchem. Beihefte **6**, 23 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 719.

5) Ch. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **159**, 530—532 [1914].

6) W. Biedermann, Archiv f. d. ges. Physiol. **183**, 168 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 845.

7) Max Samec u. A. Meyer, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **172**, 1079 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 298.

mit welcher das aus den verschiedenen Stärkearten stammende Amylopektin sich der Auflösung in Wasser widersetzt, scheint auf eine Vielheit auch dieses Stärkebestandteiles hinzuweisen. — Das isolierte Amylopektin verkleistert in kaltem Wasser¹⁾. Aus Kartoffelstärke, aber nicht aus Weizen- und Leguminosenstärke lassen sich Lösungen von Amylopektin gewinnen. Die Stromata der Kartoffelstärke und der Arrowrootstärke lösen sich bei der Behandlung mit Speichel rasch und restlos. — Diese Stärkekörner enthalten eine gegen Amylosen in gequollenem Zustande viel widerstandsfähigere Modifikation des Amylopektins²⁾.

Die nach dem Verfahren von Neuberg³⁾ ausgeführte Synthese lieferte weiße, in heißem Wasser unlösliche Flocken, welche sich bei 110° rasch in Wasser lösen. Jod färbt die wässrige Lösung braunviolett. Wahrscheinlich liegt ein Calciumamylophosphat vor, bei dem einige alkoholische Hydroxyle durch Ca besetzt sind. Bei der Elektrodialyse scheidet sich an der Anode ein äußerst viscoses Gel ab. Leitfähigkeit des 0,16proz. Sols $0,63 \cdot 10^{-5}$, des Gels bei 0,98% $11,68 \cdot 10^{-5}$. Das Gel färbt sich mit Jod braunviolett. Daß ein Amylopektin vorliegt, ergibt sich aus den Eigenschaften der Erythroamylosephosphate: Leitfähigkeit in 2proz. Lösung $23,3 \cdot 10^{-5}$, Viscosität in 1proz. Lösung 17,70, Molekulargröße 75 000, P₂O₅-Gehalt 2,19⁴⁾.

Amylocellulose

nennt Biedermann eine Substanz, die bei der Behandlung von Amylopektin mit Speichel zurückbleibt. — Sie findet sich in den Stärkekörnern der Getreidearten wie der Leguminosen in zweierlei Form: 1. Als homogene, mehr oder weniger gequollene Grundsubstanz der Stromata, mit Amylopektin aufs innigste gemischt; 2. als geformte, sehr stark lichtbrechende Einlagerungen (Zentralkörperchen)²⁾.

Stärkeähnliche Kohlenhydrate.

Im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen⁵⁾ über die Bildung von Hexosephosphaten bei der Gärung von Glucose und Fructose mit Hefepreßsaft und über die Überführung von Glucose → Fructose im Verlauf der Gärung wurde festgestellt, daß bei der alkoholischen Gärung sowohl von Glucose wie von Fructose durch Lebedewschens Macerationsextrakt von Trockenhefe rechtsdrehende Polysaccharide entstehen. Ob die Bildung aus der Glucose resp. Fructose direkt erfolgt oder indirekt als das Resultat einer enzymatischen Einwirkung auf die Hydrolysierungsprodukte der Hexosephosphate anzusehen ist, ist zur Zeit noch nicht entschieden⁶⁾.

Bei der Ernährung der Schimmelpilze mit NH₄-Salzen häuft sich das Anion in der Nährlösung an. Unter Wirkung der Säure sind in den Zellwänden Kohlenhydrate entstanden, die jodpositive Reaktion zeigten. *Aspergillus oryzae* entwickelte bei Anwendung von Galaktose und (NH₄)₂SO₄ (31—33°) Riesenzellen mit verdickten Membranen, die mit Jod sich blau färbten. *Aspergillus niger* verhielt sich in Galaktose-NH₄-Salz-Lösungen im allgemeinen jodnegativ, in Dextrose-NH₄-Salz-Lösungen jodpositiv. — *Penicillium*arten schließen sich in ihrem Verhalten nahe an *Aspergillus niger* an. Mit *Citromyces*-Arten konnte keine einwandfreie Blaufärbung erzielt werden. — Es handelt sich hier allem Anschein nach um die Bildung von Stärke aus Zucker unter dem Einfluß der Säure durch ein Ferment⁷⁾.

¹⁾ Ch. Tanret, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **17**, 83—97 [1913]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 73.

²⁾ W. Biedermann, Archiv f. d. ges. Physiol. **183**, 168 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 845.

³⁾ Kерб, Biochem. Zeitschr. **100**, 3 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 285.

⁴⁾ Sameo u. Anka Mayer, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **173**, 321—322 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1351.

⁵⁾ Harden u. Young, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1052 [1904]; Proc. Royal Soc. London, Serie B. **80**, 299 [1908]).

⁶⁾ Arthur Harden u. William John Young, Biochem. Journ. **7**, 630—636 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1363.

⁷⁾ F. Boas, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **34**, 786—796 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 795; Biochem. Zeitschr. **78**, 308 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 523.

Dextrine (Bd. II, S. 161; Bd. VIII, S. 41).

Die nicht reduzierenden Dextrine sind als Polysaccharide aufzufassen, deren Assoziationsgrad vermindert ist, ohne daß chemische Normalvalenzen gelöst wären¹⁾.

Amylodextrin (Bd. II, S. 161; Bd. VIII, S. 41).

Vorkommen: In *Monotropa*, *Cuscuta*, *Orobanch*; in *Lathraea* mit Stärke 15,76% der Trockensubstanz²⁾.

Bildung. Die Amylase des ungekeimten Roggens verflüssigt rasch Kartoffelstärkebrei bei 50° und liefert, ebenso wie ungekeimte Gerste, α -Amylodextrin³⁾.

Physiologische Eigenschaften: Amylose, einer der drei Hauptbestandteile der Stärke aus Cerealien neben Amylocellulose und Amylopektin, wandelt sich durch die Speichelverdauung in vitro über Amylodextrin und Erythrodestrin um, diese Dextrine werden aber so schnell verdaut, daß dieselben nur in Verdauungsgemischen mit sehr niedriger Enzymkonzentration (1 : 99) nachzuweisen sind⁴⁾. Wird durch das Enzym, Achroodestrinase, das gewisse Arten des *Bacillus mesentericus* in N-haltigen Nährböden bilden, sehr schnell in Achroodestrin verwandelt⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ist nach röntgenphotographischen Beobachtungen krystallinisch⁶⁾.

Derivate: Verfahren zur Herstellung kolloidallöslicher Fluorcalcium-Amylodextrinpräparate dadurch gekennzeichnet, daß Fluorsalze in Lösung von Amylodextrin mit löslichen Calciumsalzen umgesetzt werden. Die Präparate sollen therapeutisch als Zusatz zu Backwaren verwendet werden⁷⁾.

Verfahren zur Herstellung kolloidallöslicher Calciumphosphate und Calciumsulfat-Amylodextrinpräparate dadurch gekennzeichnet, daß man in wässriger Lösung von Amylodextrin oder von Amylodextrin enthaltenden Kohlenhydraten nach den Methoden der Salzbildung oder doppelter Umsetzung Calciumphosphat oder Calciumsulfat erzeugt und die Produkte in fester Form durch Fällen mit organischen Lösungsmitteln oder durch vorsichtiges Eindampfen der erhaltenen Lösung im Vakuum abscheidet. Die Produkte sollen in der Therapie Verwendung finden⁸⁾. Verfahren zur Herstellung eines haltbaren, kolloidallöslichen Kieselsäureamylo-dextrinpräparats, dadurch gekennzeichnet, daß man Kieselsäure in Amylodextrinlösung aus Silicaten mittels Säuren oder durch Verseifung von Kieselsäureestern oder von Siliciumhalogeniden erzeugt. Das Produkt läßt sich durch Alkohol oder Aceton in fester Form ausfällen und bei niedriger Temperatur trocknen. Das Kieselsäureamylo-dextrin soll in sterilisierter Lösung und in fester Form therapeutischen Zwecken dienen⁹⁾.

Erythrodestrin (Bd. II, S. 165; Bd. VIII, S. 41).

Vorkommen: In den holzigen Organen des Maulbeerbaumes scheint es vorhanden zusein¹⁰⁾.

Darstellung: Dextrine aus Maisstärke enthalten neben Erythrodestrin Amylocellulose bzw. Amylodextrin, das sich bei der Analyse der durch Jodwasser hervorgerufenen Färbung

¹⁾ P. Karrer u. C. Nägeli, *Helv. chim. acta* **4**, 185 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 935.

²⁾ Julius Zellner, *Monatshefte f. Chemie* **35**, 333—374 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 492—494.

³⁾ J. Levett Baker u. H. F. E. Hulton, *Journ. of. Chem. Soc. London* **119**, 805 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 734.

⁴⁾ J. C. Blake, *Journ. of Amer. Chem. Soc.* **38**, 1245—1260 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 431.

⁵⁾ J. Effront, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **164**, 415—416 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 60.

⁶⁾ R. v. Herzog u. W. Jancke, *Naturwissensch.* **9**, 320 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, IV, 287.

⁷⁾ Leimwerk Dr. E. Laves, D.R.P. 325 561; *Chem. Centralbl.* **1920**, IV, 631. *Zus.-Pat. zu Nr. 323 783*; *Chem. Centralbl.* **1920**, IV, 491.

⁸⁾ Leimwerk Dr. E. Laves, D.R.P. 323 783, Kl. 12; *ausg. 1920*; *Chem. Centralbl.* **1920**, IV, 491.

⁹⁾ Leimwerk Dr. E. Laves, D.R.P. 323 596, *ausg. 1920*; *Chem. Centralbl.* **1920**, IV, 492.

¹⁰⁾ Luciano Pigorini, *Arch. di Farmacol. sperim.* **23**, 187—192 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 59.

mittels Lovibondgläsern durch vorhandenes Blau erkennen läßt. Blake¹⁾ hat gezeigt, daß man aus Dextrinlösungen durch festes Ammoniumsulfat eine schwerere Schicht abscheiden kann, die neben Ammoniumsulfat, das man durch Erhitzen mit Bariumcarbonat entfernen kann, fast alles Erythroextrin enthält, während die übrigen organischen Stoffe in der leichteren Schicht bleiben. Das so gereinigte Erythroextrin hat weitgehende Ähnlichkeit mit Erythroextrin aus Weizenstärke, so daß man es wohl für einen einheitlichen Stoff ansehen kann¹⁾.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch das Enzym, Achroodextrinase, das gewisse Arten des *Bacillus mesentericus* in N-haltigen Nährböden bilden, sehr schnell in Achroodextrin verwandelt²⁾. Erythroextrin, als Zwischenstufe bei dem diastatischen Abbau der Kartoffelstärke. Die Geschwindigkeit der Verzuckerung läßt nach, wenn der Hauptteil der noch nicht verzuckerten Stärke in Erythroextrine übergegangen ist. Die Verzuckerungsgeschwindigkeit der Achroodextrine ist kleiner als die der Erythroextrine und diese ist wieder kleiner als die der Amylodextrine. — Die mittleren Molekulargrößen für Erythroextrine fand man zu 6200—7000³⁾.

Wurde mit zehn verschiedenen Hefearten einem Gärungsversuch unterworfen. In einem 50-cem-Kolben wurden 0,2 g Dextrin in 25 cem Hefewasser gelöst, unter Watteverschluß bei 120° sterilisiert, wenig Hefereinkultur zugegeben und 4 Tage bei 25—30° gären gelassen; nach dem Filtrieren wurde die Hälfte des Filtrats abdestilliert mit dem Destillat die Jodoformreaktion ausgeführt und nach 24 Stunden die Menge des Jodoforms geschätzt. Die in der Tabelle angeführten Zahlen beziehen sich auf die Menge Jodoform, ein Fragezeichen bedeutet, daß nur eine Trübung der Flüssigkeit eingetreten ist, jedoch kein Niederschlag ausgefallen ist, ein Strich bedeutet keine Jodoformbildung.

Benutzte Hefeart	Erythroextrin	Erythroextrin
	$[\alpha]_D = 193,1^\circ$	$[\alpha]_D = 196,0^\circ$
<i>Mucor Rouxii</i>	2	2
<i>Saccharia suavelens</i>	?	?
<i>Schizosaccharomyces Pombe</i>	2	1
Hefe Sinner II	?	?
<i>Saccharomyces thermantiton</i>	—	—
„ <i>fragilis</i>	—	—
„ <i>exiguus</i>	—	—
„ <i>Marxianus</i>	—	—
„ <i>ellipsoideus</i> II	—	—
„ <i>Pasteurianus</i> I	—	—

Die Dextrine werden durch Hefe langsamer vergoren als Glucose, die Achroodextrine schneller als die Erythroextrine. Ihr Verhalten gegen *Saccharia suavelens*, welche nach Lintner β -Methylglucosid spaltet, macht das Vorhandensein von β -Bindungen in ihrem Molekül wahrscheinlich. Hefearten, die α -Methylglucosid vergären, üben auf die Dextrine nur sehr geringe Wirkung aus⁴⁾.

Achroodextrin (Bd. II, S. 166).

Bildung: Amylo- und Erythroextrin wird durch das Enzym Achroodextrinase, das gewisse Arten des *Bacillus mesentericus* in N-haltigen Nährböden bilden, sehr schnell in Achroodextrin verwandelt²⁾.

Physiologische Eigenschaften: Bei der Verdauung der Amylose (einer der drei Hauptbestandteile der Stärke aus Cerealien) geht ein bemerkbarer Betrag Achroodextrin bei der üblichen Speichelkonzentration in Lösung⁵⁾.

¹⁾ J. C. Blake, Journ. of Amer. Chem. Soc. **42**, 2673—2678 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 563.

²⁾ J. Efferont, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **164**, 415—416 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 60.

³⁾ Wilhelm Biltz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 1532—1536 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 31.

⁴⁾ Oskar v. Friedrichs, Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi **5**, Nr. 3, 14 S. [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 762—763.

⁵⁾ J. C. Blake, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 1245—1260 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 431.

Achroodextrine als Zwischenstufen bei dem diastatischen Abbau der Kartoffelstärke. Die Geschwindigkeit der Verzuckerung läßt nach, wenn der Hauptteil der noch nicht verzuckerten Stärke in Erythrodextrin übergegangen ist; ein zweites Mal läßt sie nach im Gebiete der Achroodextrine, d. h. die Verzuckerungsgeschwindigkeit der Achroodextrine ist kleiner als die der Erythrodextrine und diese ist wieder kleiner als die der Amylodextrine. — Die mittleren Molekulargrößen für Achroodextrine fand man zu 3700¹⁾.

Wurde mit zehu verschiedenen Hefearten einem Gärungsversuch unterworfen²⁾. In einem 50-cem-Kolben wurden 0,2 g Dextrin in 25 cem Hefewasser gelöst, unter Watteverschluß bei 120° sterilisiert, wenig Hefereinkultur zugegeben und 4 Tage bei 25—30° gären gelassen; nach dem Filtrieren wurde die Hälfte des Filtrats abdestilliert, mit dem Destillat die Jodoformreaktion angestellt, und nach 24 Stunden die Menge des Jodoforms geschätzt. Die in der Tabelle angeführten Zahlen beruhen auf der Menge Jodoform, ein Fragezeichen bedeutet, daß nur eine Trübung der Flüssigkeit eingetreten ist, jedoch kein Niederschlag ausgefallen ist, ein Strich bedeutet keine Jodoformbildung. Die Dextrine werden durch Hefe langsamer vergoren als Glucose, die Achroodextrine vergären schneller als die Erythrodextrine. Ihr Verhalten gegen *Saccharia suaveolens*, welche nach Lintner β -Methylglucosid spaltet, macht das Vorhandensein von β -Bindungen in ihrem Molekül nicht unwahrscheinlich. Hefearten, welche α -Methylglucosid vergären, üben auf die Dextrine nur sehr geringe Wirkung aus. Das Achroodextrin $[\alpha]_D = 162,6^\circ$, wurde durch untergärrige Betriebshefe nach 60 Stunden zu 21,20% vergoren²⁾.

Benutzte Hefeart	Achroodextrin $[\alpha]_D = 162,6^\circ$	Achroodextrin $[\alpha]_D = 172,8^\circ$	Achroodextrin $[\alpha]_D = 179,0^\circ$
<i>Mucor Rouxii</i>	3	3	3
<i>Saccharia suaveolens</i>	3	3	2
<i>Schizosaccharomyces Pombe</i>	3	3	3
Hefe Sinner II	2	1	?
<i>Saccharomyces thermantiton</i>	1	1	1
„ <i>fragilis</i>	—	—	—
„ <i>exiguus</i>	?	?	—
„ <i>Marxianus</i>	—	—	—
„ <i>ellipsoideus</i> II	—	—	—
„ <i>Pasteurianus</i> I	?	?	?

Maltodextrin (Bd. II, S. 168).

Physiologische Eigenschaften: Windisch hat die Maltodextrine schon seit vielen Jahren preisgegeben. Auf die Maltodextrine und Dextrine als Vollmündigkeitsstoffe hat er schon lange verzichtet³⁾.

Dextrin (Bd. II, S. 172; Bd. VIII, S. 41).

Vorkommen: In den holzigen Organen des Maulbeerbaumes scheint es vorhanden zu sein⁴⁾. In der Bohne 3,71%⁵⁾. Der Dextringehalt der Brotkruste und des Zwiebacks ist gering; starke Bräunung ist auf Caramelisierung und nicht auf Dextrinbildung zurückzuführen. Ein gleichmäßiger Rückgang im Zuckergehalt nach der Entfernung des Dextrins ist nicht erkennbar⁶⁾. Dextrine sind in Mehl ursprünglich nicht vorhanden. Beim Backen nehmen die

¹⁾ Wilhelm Biltz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 1532—1536 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 31.

²⁾ Oskar v. Friedrichs, Arkiv f. Kemi, Mineralogi och Geologi **5**, Nr. 4, 14 S. [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 762—763.

³⁾ W. Windisch, Wochenschr. f. Brauerei **38**, 217—218 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1332.

⁴⁾ Luciano Pigorini, Arch. di Farmacol. sperim **23**, 187—192 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 59.

⁵⁾ W. H. Peterson u. Helen Churchill, Journ. of Amer. Chem. Soc. **43**, 1180—1185 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1430.

⁶⁾ H. Kalning u. A. Schleimer, Zeitschr. f. d. ges. Getreidewesen **11**, 112—114 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 342.

Dextrine bedeutend zu, unter dem Einfluß von Enzymen. Die Temperatur des Teigwassers übt dabei einen bedeutenden Einfluß aus. Auch der Säuregrad wird durch Enzyme beeinflusst¹⁾.

Bildung: Als Abbauprodukt des vegetabilischen Kohlenstoffs aus Cellulose²⁾. Die Einwirkung der Amylase des gekeimten Roggens auf Kartoffelstärkebrei; bei 50° bildet sich Dextrin³⁾.

Darstellung: Die Stärke wird bis zur Quellung erwärmt und darauf mit pulverförmiger, mit konzentrierter Säure angesetzter Stärke vermischt, worauf das Gemisch langsam durch indirekte Erhitzung auf eine für die Herstellung des Dextrins zweckentsprechende Temperatur zwischen 105—150° erwärmt wird⁴⁾. Verfahren zur Gewinnung von Zucker und Dextrinen aus Holz und anderen cellulosehaltigem Material⁵⁾.

Bestimmung: In Nahrungsmitteln kann der Dextringehalt ermittelt werden mit Hilfe des Verfahrens von Lajoux und Ronnet⁶⁾. Die Methode von Lamb und Harvey⁷⁾ ist nicht genügend genau. Folgendes Verfahren gibt Resultate mit einer Fehlergrenze unter 5%. Man erwärmt 1 g des zu untersuchenden Produktes mit 30 ccm Wasser bis zur Verkleisterung, nach dem Abkühlen werden 50 ccm einer kaltgesättigten Bariumhydroxydlösung zugefügt. Nach Auffüllen mit Wasser auf 100 ccm, werden 50 ccm in einer Platinschale mit n-HCl titriert, die schwache rosa Färbung durch 2—3 Tropfen Bariumhydroxydlösung zurückgenommen und nach dem Verdampfen bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nachher wird verascht und nochmals gewogen. Die Differenz ist Dextrin in 50 ccm⁸⁾.

Bestimmung von Dextrin und Zucker in Nahrungsmitteln⁹⁾. Die Methode erlaubt die Bestimmung der wichtigsten Zuckerarten in Marmeladen usw. neben Dextrin. Als Ausgangsmaterial dient eine Stammlösung folgender Zusammensetzung: 20 g der gut gemischten Mittelprobe werden in lauwarmem Wasser verteilt, bzw. gelöst, mit Bleiessig geklärt und das Filtrat auf 200 ccm verdünnt. — Wenn nötig, wird mit Tierkohle durchgeschüttelt, und das blanke Filtrat mit festem Natriumbicarbonat entbleit, dann filtriert. — Mit dieser Stammlösung werden folgende Bestimmungen ausgeführt.

1. Reduktionsvermögen der Stammlösung. 10 ccm der Stammlösung auf 100 ccm aufgefüllt (Lösung B) und das Reduktionsvermögen bestimmt mit Hilfe von Fehlingscher Lösung, die so eingestellt ist, daß 10 ccm = 0,05 g Invertzucker entsprechen. — Reduzieren x ccm der Lösung B 10 ccm Fehlingsche Lösung, so enthalten 100 ccm Stammlösung

$$\frac{0,05 \cdot 100 \cdot 100}{x \cdot 10} = p \text{ g Invertzucker}$$

(I)

$$p = G + L$$

wobei G die Menge der Glucose, L die Menge der Fructose bedeutet.

2. Reduktionsvermögen der Stammlösung nach der Inversion. 10 ccm der Stammlösung werden mit 5 ccm normaler Salzsäure invertiert, abgekühlt, durch Zusatz von 5 ccm normaler Natronlauge neutralisiert und auf 10 ccm aufgefüllt (Lösung C). — Diese Lösung wird wiederum mit der obigen auf Invertzucker eingestellten Fehlingschen Lösung gemessen, wobei y ccm der Lösung C verbraucht werden. — 100 ccm Stammlösung enthalten dann nach der Inversion q g Zucker.

$$q = \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 100}{y \cdot 10} \text{ g.}$$

¹⁾ A. Heiduschka u. J. Deiniger, Zeitschr. d. f. ges. Getreidewesen **12**, 167 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 55.

²⁾ G. Chardet, Revue génér. de Chim. pure et appl. **17**, 214—218 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1001.

³⁾ J. L. Baker u. H. F. E. Hulton, Journ. of Chem. Soc. London **119**, 805 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 734.

⁴⁾ Dextron Automat, G. m. b. H., D.R.P. Kl. 89k 286 262 vom 22. 6. 1912 [2. 8. 1915].

⁵⁾ Zellstoffabrik Waldhof und Valentin Hottenroth, D. R. P. 340 212, Kl. 89i vom 12. 12. 1919, ausg. 3. 9. 1921; Zus.-Pat. zum D.R.P. 309 150; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1040.

⁶⁾ H. Lajoux u. L. Ronnet, Journ. Pharm. et Chim. **16**, 199—209 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 778.

⁷⁾ Lamb u. Harvey, Journ. Soc. Dyers Col. **34**, 10 [1918].

⁸⁾ F. W. Babington u. C. E. Watson, Journ. Soc. Chem. Ind. **37**, T. 257—258 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 925.

⁹⁾ C. F. Muttelet, Ann. des Falsificat. **7**, 372—380 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 952.

Die Differenz $p - q$ ist der aus dem Rohrzucker gebildete Invertzucker. Das Gewicht des letzteren erhält man durch die Rechnung:

$$\text{Rohrzucker} = S = (p - q) \cdot 0,95.$$

3. Reduktionsvermögen der Stammlösung nach der Verzuckerung im Autoklaven. — 10 ccm Stammlösung werden mit 5 ccm normaler Salzsäure auf 50 ccm verdünnt und unter Watteverschluß 20 Minuten im Autoklaven auf 100° erhitzt, dann abgekühlt, mit 5 ccm normaler Kalilauge neutralisiert und auf 100 ccm aufgefüllt (Lösung D). Es wird das Reduktionsvermögen gegen 10 ccm Fehlingscher Lösung ermittelt, wobei 7 ccm der Lösung D verbraucht werden. — Bedeutet dann m die Menge des gebildeten Invertzuckers, so ist in der Stammlösung

$$m = \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 100}{z \cdot 10},$$

$$m - q = \text{Invertzucker aus Dextrin.}$$

$$\text{Die Menge des Dextrins } A = (m - q) \cdot 0,90.$$

4. Polarisation der Stammlösung. — Es wird das Drehungsvermögen der Stammlösung in 2-dm-Rohr bei 20° ermittelt. Bedeutet a die Drehung der vorhandenen Glucose, und b diejenige der vorhandenen Fructose, c die Drehung des Rohrzuckers, und δ diejenige des Dextrins, so ist die Gesamtdrehung D ,

$$(II) \quad D = a + b + c + \delta$$

Das Gewicht des Rohrzuckers ist S und des Dextrins A , beide Größen sind bekannt,

$$c = \frac{66,5 \cdot 2 \cdot \delta}{100} = 1,33^\circ \cdot \delta,$$

$$\delta = \frac{195^\circ \cdot 2 \cdot A}{100} = 3,90^\circ \cdot A.$$

Unter Einsetzung der so gewonnenen Werte ergibt sich die Gleichung

$$(III) \quad D - (c + \delta) = a + b = \delta.$$

Zur Bestimmung der Glucose und Fructose dienen die Gleichungen

$$G + L = p$$

und

$$a + b = \delta.$$

Sind a und b die Drehungen von S und L , so ist

$$a = \frac{+53^\circ \cdot 2 \cdot G}{100} = 1,06^\circ \cdot G,$$

und

$$b = \frac{-93,5^\circ \cdot 2 \cdot L}{100} = -1,87^\circ \cdot L.$$

Unter Einsetzung dieser Werte in Gleichung (II) erhält man

$$\delta = 1,06 \cdot G - 1,87 \cdot L,$$

oder

$$G = \frac{\delta - (1,87 \cdot L)}{1,06}.$$

Dieser Wert, in Gleichung (I) übertragen, ergibt

$$\frac{\delta + (1,87 \cdot L)}{1,06} + L = p,$$

oder

$$L = \frac{(1,06 \cdot p) - \delta}{2,93},$$

und

$$G = (p - L).$$

Physiologische Eigenschaften: Der Aufbau der durch die Schimmelpilze (*Aspergillus*- und *Penicillium*-arten) in geeigneten Nährlösungen (sterilisierte Zuckerlösungen mit NH_4 -Salzen der Mineralsäuren, 0,2% MgSO_4 und K_2HPO_4) gebildeten Pilzstärke erfolgt zum Teil

(im Mycel) auch noch aus Dextrin¹⁾. Dextrin wird von *Micrococcus spumaeformis* nicht assimiliert²⁾. *Drusestreptococcus* spaltet Dextrin unter Bildung von Säure³⁾.

Keine Bildung von Säuren durch *Bacillus phenologenes* in Peptonwasser mit Dextrin usw.⁴⁾. Wird von der Hefeart *Debaryomyces Matruhoti* in keiner Weise angegriffen⁵⁾. Wird von *Oospora cycloidea* und *O. radiata* schwach vergoren⁶⁾. *Bacterium acetathylicum* bildet aus 2proz. Dextrinlösung unter Zusatz von 1% Pepton und 2% CaCO_3 zur Bindung entstehender Ameisensäure 6—7% Aceton und 14—16% Alkohol⁷⁾. Kann bei der rectalen Ernährung als Kolloid in starker Konzentration (20—25%) gegeben werden, also in Lösungen von 2—3fach. Nährwert von Glucoselösungen⁸⁾.

Amylose, einer der drei Hauptbestandteile der Stärke aus Cerealien neben Amylocellulose und Amylopektin wandelt sich durch die Speichelverdauung in vitro über Amylodextrin und Erythrodeextrin um, diese Dextrine werden aber so schnell verdaut, daß dieselben nur in Verdauungsgemischen mit sehr niedriger Enzymkonzentration (1 : 99) nachzuweisen sind. Bei langsamer Verdauung wird fast der gesamte Amylosebetrag nach Verlauf von 15 Minuten in Lösung als Erythrodeextrin erhalten⁹⁾. Ernährungsstudien über das Wachstum von Froschlärven (*Rana pipiens*)¹⁰⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Über die Löslichkeit hat Lewis¹¹⁾ Versuche angestellt.

Löslichkeit bei 20—25° in 100 g 50proz. Pyridin: 102,00 g; in 100 g reinem Pyridin 65,44 g¹²⁾.

Nach O. Winterstein werden Dextrine durch Xanthydrol nicht gefällt. Es entstehen aber Verbindungen mit Pyrrol, Indol und Skatol¹³⁾.

Derivate: Dextrinäthyläther¹⁴⁾. Aus Diäthylsulfat und einer Lösung von Dextrin in 10proz. Natronlauge bei 100° weißes bis graues Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Methylalkohol, Alkohol, Essigsäure, Benzol.

Krystallinisches Dextrin (Bd. II, S. 177; Bd. VIII, S. 43).

Polyamylosen.¹⁵⁾

Polyamylosen werden die früher Amylosen genannten, aus Stärke durch den *Bacillus macerans* gewonnenen krystallisierten dextrinähnlichen Zucker genannt¹⁵⁾. Pringsheim und Persch untersuchten, ob es sich bei diesen Polyamylosen um Ringzuckerkomplexe handelt, in denen zwei Glucosemoleküle zweimal unter Wasseraustritt zusammengefügt sind, oder ob Anhydromaltosederivate vorliegen¹⁶⁾. — Um diese Frage zu entscheiden, benutzten sie die Methylierung der Polyamylosen. — Während aber die Einführung von 3 Acetylen in je einen

¹⁾ Friedrich Boas, *Biochem. Zeitschr.* **78**, 308—312 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 523.

²⁾ Henri Coupin, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **160**, 151—152 [1915].

³⁾ Vald. Adersen, *Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. I. Abt.* **76**, 111—117 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1915**, II, 87.

⁴⁾ Albert Berthelot, *Annales de l'Inst. Pasteur* **32** [17—36 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 130.

⁵⁾ Grigoraki u. Peju, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **85**, 459—462 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 1037.

⁶⁾ W. Bobiloeff-Preiber, *Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt.* **46**, 390—426 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, II, 1052.

⁷⁾ John H. Northrop, Lauren H. Ashe u. R. R. Morgan, *Journ. of industr. a. engin. chem.* **11**, 723—727 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, II, 718.

⁸⁾ Carl von Noorden, *Therapeut. Monatshefte* **34**, 1—4 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 579.

⁹⁾ J. C. Blake, *Journ. of Amer. Chem. Soc.* **38**, 1245—1260 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 431.

¹⁰⁾ A. D. Emmett u. Floyd P. Allen, *Journ. of Biolog. Chem.* **38**, 325 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 645.

¹¹⁾ W. K. Lewis, *Journ. of industr. a. engin. chem.* **6**, 308 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 1883.

¹²⁾ William M. Dehn, *Journ. of Amer. Chem. Soc.* **39**, 1399—1404 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1918**, I, 49.

¹³⁾ E. Winterstein, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **105**, 25—31 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1919**, IV, 421.

¹⁴⁾ L. Lilienfeld, *Österr. Pat.* 82 866; *Chem. Centralbl.* **1921**, IV, 41.

¹⁵⁾ Hans Pringsheim u. Walter Persch, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **54**, 3162 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1922**, I, 321.

¹⁶⁾ P. Karrer, *Helv. chim. acta* **4**, 811 [1921].

Glucoseres eine Verkleinerung des Polyamylosemoleküles bewirkt, findet bei der Methylierung der Tetraamylose keine Depolymerisation statt.

Die Natriumhydroxydverbindungen der Amylosen haben folgende Zusammensetzungen ¹⁾.

Diamylose-Natriumhydroxyd $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$,

α -Tetraamylose-Natriumhydroxyd $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH)_2$,

β -Hexaamylose-Natriumhydroxyd $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH)_3$,

α -Octaamylose-Natriumhydroxyd $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH)_4$.

Daraus geht hervor, daß in den polymeren Anhydrozuckern pro Mol. des Grundkörpers 1 Mol. Natriumhydroxyd fixiert wird. Man hat daher in der Darstellung der Natriumhydroxyd-Additionsverbindungen polymerer Anhydrozucker ein Mittel, die Molekulargröße des dem polymeren Saccharid zugrunde liegenden Anhydrozuckers zu bestimmen ¹⁾.

Darstellung der Polyamylosen: Nach Schardinger bereitet man zuerst einen 5% Stärke enthaltenden Kleister. Dieser wird dann mit Kartoffelfeilen, auf denen sich der *Bacillus macerans* genannte Mikroorganismus während einiger Tage entwickelt hat, beimpft. — Bei einer Temperatur von 48° findet eine Verflüssigung der Stärke statt, wobei anfangs Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach etwa einer Woche wird durch einen Heißwassertrichter filtriert, mit Natronlauge neutralisiert und auf ein Fünftel des ursprünglichen Volumens eingedampft. — Für die Abscheidung der kristallisierten Stärkeabbauprodukte hat Schardinger drei Verfahren angegeben. — Am besten kommt man zum Ziele, wenn man die eingedampfte Flüssigkeit mit Äther sättigt und im Eisschrank bei 5° aufbewahrt. Es fällt dann ein schwimm sandähnlicher Niederschlag aus, der abgesaugt wird. — Nach Verjagen des Äthers wird mit Chloroform gesättigt und wieder bei 5° aufbewahrt. Die sich hierbei bildende sandige Fällung wird ebenfalls abgesaugt und zusammen mit der Ätherfällung verarbeitet. — Die vereinten Fällungen werden in kochendem Wasser gelöst und wieder durch einen Heißwassertrichter filtriert. — Beim Erkalten scheidet sich neben einem feinen Schlamm eine schönkristallisierte Substanz aus, die nach dem Waschen mit Wasser und mehrfachem Umkristallisieren daraus rein erhalten werden kann. Sie wird β -Dextrin bezeichnet (Hexaamylose). — Die klar filtrierte Mutterlauge dieses Dextrins wird zuerst mit wenig Alkohol versetzt. — Hierbei scheiden sich etwa vorhandene gummöse Dextrine von den Resten des Dextrins β ab, nachdem diese durch Filtration entfernt sind, wird mit mehr Alkohol gefällt. — Jetzt fällt besonders nach längerem Stehen eine zweite kristallisierte Substanz, die Dextrin α (Tetraamylose) genannt wird. — Was die Mengenverhältnisse der verschiedenen Produkte beträgt, so wurde in einem Falle z. B. 70 g Dextrin α , 12 g Dextrin β und 5 g Schlamm erhalten. — Will man den Schlamm (Octaamylose) rein darstellen, so wird das Gemisch der Dextrine, welche beim Fällen des verflüssigten und eingedickten Stärkekleisters mit Chloroform ausgefallen war, in der Hitze mit Wasser gelöst und durch Kochen alles Chloroform vertrieben. Dann wird durch einen Heißwassertrichter filtriert und so viel Wasser zugegeben, daß auch nach dem Erkalten das Dextrin β noch völlig in Lösung gehalten wird. Nach 24 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird der ausgefallene Schlamm abzentrifugiert, mit Wasser angerührt und nochmals zentrifugiert. Dann läßt er sich auf einen gehärteten Filter sammeln. Durch einmaliges Umkristallisieren aus wenig wässrigem Alkohol wird ein reines, in sechseckigen Tafeln kristallisiertes Produkt gewonnen.

Amylopektin gibt bei der Vergärung mit *Bacillus macerans* auf 0,12 g Schlamm 0,3 g Hexaamylose und 0,8 g Tetraamylose aus 28 g Amylopektin ausgehend. — Amylose gab unter denselben Bedingungen auf 0,12 g Schlamm 0,2 g Hexaamylose und 1,3 g Tetraamylose.

Krystallinische Dextrine gewonnen durch Vergärung der Stärke, durch *Bacillus macerans*, durch Fällung mit Petroläther gekennzeichnet. Die Ausbeute ist besser als bei Anwendung von Chloroform oder Äther ²⁾.

α -Octaamylose (Schlamm aus Kartoffelstärke).



Bildung: Die Polymerisation der Diamylose zu Octaamylose verläuft zunächst sehr schwach exotherm, dann stark endotherm. — Eine höher polymere Form als die Octaamylose dürfte in der Reihe der α -Amylosen nicht existenzfähig sein ³⁾.

¹⁾ P. Karrer, *Helv. chim. acta* **4**, 811 [1921].

²⁾ Hans Pringsheim, *D.R.P.* 279 314, ausg. 15. 10. 1914; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 1135.

³⁾ P. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz u. A. Wälti, *Helv. chim. acta* **4**, 678 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1922**, I, 320.

Nachweis: Charakteristisch ist die Bromverbindung. Zur Darstellung wird der Schlamm in heißem Wasser aufgeschwemmt und Brom-Bromkaliumlösung zugegeben. Hierbei erfolgt Lösung, aus der nach dem Filtrieren der Bromkörper beim Abkühlen auskrystallisiert. Eine Lösung des Schlammes in Wasser gibt mit Bromlösung versetzt wegen zu großer Verdünnung keine Krystallisation. — Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung einer Tribromoctaamylose: $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot 3 Br^1$.

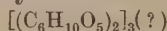
Physiologische Eigenschaften: Wird von Pankreassaft des Hundes nicht angegriffen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Drehungsvermögen beträgt in 50proz. Alkohol $[\alpha]_D = +131,8^\circ$ (0,0439 g, Gesamtgewicht 4,5360 g, spez. Gewicht 0,9246, Drehung bei 24° und Natriumlicht $+1,18$ ($\pm 0,001$) im 1-dm-Rohr¹). Verbrennungswärme 4610 Cal. für 1 g Substanz²). Löst sich in verdünnter Natronlauge spielend leicht³).

Derivate: d-Octaamylose-Natriumhydroxyd⁴) $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH)_4$.

α -Octaamylose-bariumverbindung⁵). Enthält 40,52—40,63% C, 6,56—6,84% H und 6,91% Ba. — Diese Zahlen stimmen ungefähr auf die Formel $(C_{12}H_{20}O_{10})_4 \cdot BaO$.

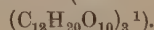
α -Hexaamylose aus Reisstärke.



Die aus Reisstärke erhaltene α -Amylose zeigt anfangs eine um etwa 6° zu niedrige Drehung. Diese Erniedrigung der Drehung ist durch das Vorhandensein von α -Hexaamylose bedingt. — Man übergießt die rohe α -Amylose mit etwa 40 ccm Alkohol pro g und gibt zu dem siedenden Alkohol tropfenweise heißes Wasser zu, bis Lösung eintritt. — Nach dem Filtrieren fällt nach 24 Stunden bei Zimmertemperatur ein geringer Teil der Substanz in nadelförmigen Krystallen. — Sie wird weiter gereinigt durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol.

Sie reduziert nicht Fehlingsche Lösung, nur nach vorheriger Hydrolyse mit Säuren. Das Jodprodukt der Verbindung krystallisiert in metallglänzenden, grünen Nadeln. — Das Drehungsvermögen in wässrigem Alkohol beträgt $[\alpha]_D^{20} = +122,9^\circ$ (0,0412 g Substanz, Gesamtgewicht 6,6097 g, spez. Gewicht 0,9657, drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr um $+0,72^\circ$ nach rechts).

β -Hexaamylose (Bd. VIII, S. 43).



Ist eine polymere Form des Maltoseanhydrids und somit eine den α -Amylosen isomere Polymerisationsstufe einer Anhydromaltose³).

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Pankreasdiastase (steril aufgefangener neutralisierter Pankreassaft des Hundes) nicht angegriffen³).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sie bildet tafelförmige Krystalle, die sich unscharf bei 268° (korr.) zersetzen¹). Das Drehungsvermögen in wässriger Lösung beträgt $[\alpha]_D^{24} = +158,3^\circ$ (0,0534 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 4,9078 g, spez. Gewicht 1,0043, dreht bei 24° und Natriumlicht $+1,73^\circ$ nach rechts). Mit Jodjodkaliumlösung entsteht Trijod β -Hexaamylose $(C_6H_{10}O_5)_6$, 9 H_2O , 3 J. — Charakteristisch ist noch die Dibrom- β -hexaamylose $(C_6H_{10}O_5)_6$, 2 Br; sie bildet orangefarbene Prismen. — Bei der Acetylierung entsteht Triamylose-monoacetat. — Die Löslichkeit in Wasser bei 22° beträgt 1,76 %¹). — Verbrennungswärme 4165 Cal. für 1 g Substanz²). Löst sich in verdünnter Natronlauge spielend leicht³). Liefert mit Acetylbromid bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit nur amorphe Produkte von geringem Bromgehalt. — (Es entsteht z. B. eine Substanz mit 4% Br und zeigt in Chloroform $[\alpha]_D = +145,6^\circ$.) — Die Anwesenheit von geringsten Essigsäurespuren veranlaßt die Bildung von Acetobrommaltose. Die Ausbeute beträgt, wie bei reiner Maltose²). — Gibt mit Schwefelkohlenstoff keine Verbindung⁵).

¹) Hans Pringsheim u. Franz Eisler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 2959 [1913]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2565 [1914].

²) P. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz u. A. Wälti, Helv. chim. acta **4**, 678 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 320.

³) P. Karrer, Helv. chim. acta **4**, 796 [1921].

⁴) P. Karrer, Helv. chim. acta **4**, 816 [1921].

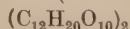
⁵) Hans Pringsheim u. Walter Persch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 3162 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 321.

Derivate: β -Hexaamylose-Kaliumhydroxyd¹⁾, $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot KOH)_3$.

β -Hexaamylose-Natriumhydroxyd²⁾, $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH)_3$.

β -Hexaamylose-baryumverbindung³⁾. Enthält 28,16—28,88% C, 5,04—5,12 H und 18,04% Ba.

α -Tetraamylose (Bd. VIII, S. 43).



Physiologische Eigenschaften: Pankresadiastase (steril aufgefangener neutralisierter Pankreassaft des Hundes) greift Diamylose und α -Tetraamylose kräftig an unter Bildung reduzierenden Zuckers, der höchstwahrscheinlich Maltose ist. Die Reaktion bleibt stehen, sobald 10% Maltose gebildet worden sind. Fermente des Schneekendarmes spalten die α -Tetraamylose nicht³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Verbrennungswärme 4186 Cal. für 1 g Substanz³⁾.

Geht beim fünftägigen Aufbewahren in Acetyl bromid bei Zimmertemperatur quantitativ in Acetobrom-maltose über. Den Prozeß hat man sich so vorzustellen, daß die Tetraamylose zunächst durch Acetylierung in acetylierte α -Diamylose verwandelt wird, worauf deren Anhydridring durch das Acetyl bromid geöffnet wird. Die gebildete Acetobrommaltose wurde mit Silbercarbonat in Heptaacetylmaltose übergeführt und so identifiziert⁴⁾. Liefert mit Acetyl bromid bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit nur amorphe Produkte von geringem Bromgehalt. Die Anwesenheit von geringsten Essigsäurespuren veranlaßt die Bildung von Acetobrommaltose. — Die Ausbeute beträgt, wie bei reiner Stärke. Gibt bei der Destillation im Vakuum besonders gute Ausbeuten an Lävoglucosan. — Ist sehr leicht löslich in verdünnter Natronlauge⁵⁾.

Derivate: Methylverbindungen. Bei der Methylierung mit Dimethylsulfat und Natronlauge entsteht kein einheitliches Produkt, dagegen ergab dieses bei weiterer Methylierung mit Methyljodid und Silberoxyd eine kristallisierte Verbindung, die jedoch nur 2 Methylgruppen auf je einen Glucoserest enthält. Beim Zutropfen von Dimethylsulfat bei 70° zu Tetraamylose in 30 proz. Natronlauge im Laufe von 4 Stunden und Ausziehen mit Chloroform resultierte ein hellgelbes Pulver, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, durch Fällung aus Chloroform mit Petroläther gereinigt. Der Methoxylgehalt ist 28,12% (berechnet für je 2 OCH_3 -Gruppen 32,64%). — Das Produkt gab, mit Silberoxyd und Methyljodid 16 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Ausziehen des Rückstandes mit Chloroform die Octamethyltetraamylose $C_{32}H_{56}O_{20}$. — Beim Lösen in Aceton und Füllen mit Petroläther, sechsseitige Tafeln. — Zersetzt sich bis 250° noch nicht, enthält 2 Methoxyle auf je 1 Glucosegruppe. $[\alpha]_D^{20} = +141,5$ in Alkohol; Enddrehung nach 5 Stunden $+147,3^\circ$. — Leicht löslich in Methylalkohol und Alkohol, Aceton und Benzol; reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der Säurehydrolyse. Eine weitere Methylierung bei erhöhter Temperatur gelang nicht, bei 145° trat Zersetzung ein⁶⁾.

Bromverbindung $(C_6H_{10}O_5)_4$, $1\frac{1}{2}$ Br, bildet hellgelbe Nadeln. — Analog zusammengesetzt ist die Jod-tetraamylose $(C_6H_{10}O_5)_4$, 4 H_2O , $1\frac{1}{2}$ J.

α -Tetraamylose-Kaliumhydroxyd⁷⁾, $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot KOH)_2$.

α -Tetraamylose-Natriumhydroxyd⁸⁾, $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH)_2$. — Enthält 6,31% Na. —

α -Tetraamylose-Bariumverbindung³⁾. Die Analyse stimmt ungefähr auf $(C_6H_{10}O_5)_4 BaO \cdot 3 H_2O$.

Nach dem Kochen eines aus schlecht vergorenem Stärkekleister beim Füllen mit Jod, Kaliumjodidlösung erhaltenen Jodadditionsproduktes aus dunkelgrünen Nadeln, das also

¹⁾ P. Karrer, Max Staub u. A. Wälti, Helv. chim. acta **4**, 130 [1922].

²⁾ P. Karrer, Helv. chim. acta **4**, 816 [1921].

³⁾ P. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz u. A. Wälti, Helv. chim. acta **4**, 678 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 320.

⁴⁾ P. Karrer u. C. Nägeli, Helv. chim. acta **4**, 171 [1921].

⁵⁾ P. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz u. A. Wälti, Helv. chim. acta **4**, 678 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 321.

⁶⁾ Hans Pringsheim u. Walter Persch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 3162 bis 3168 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 321.

⁷⁾ P. Karrer, Max Staub u. A. Wälti, Helv. chim. acta **4**, 129 [1921].

⁸⁾ P. Karrer, Helv. chim. acta **4**, 811 [1921].

zur α -Reihe gehörte, wurde auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff zur konzentrierten Lösung ein in Nadeln krystallisierendes Additionsprodukt gewonnen, das auch nach Wegkochen des Schwefelkohlenstoffs in Nadeln krystallisierte. Die Bestimmung des Mol.-Gewichtes ergab das Vorliegen einer Tetraamylose, deren spez. Drehung um einige Grade höher lag als die der bisher beschriebenen, mit Schwefelkohlenstoff, nur in Säulen erhaltenen Tetraamylose. Es kann sich nur um ein strukturisomeres Stärkeabbauprodukt dabei handeln¹⁾.

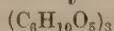
β -Triamylose (Bd. VIII, S. 44).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gibt mit Schwefelkohlenstoff keine Verbindung¹⁾.

Derivate: Jodtriamylose²⁾, $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot 4\frac{1}{2} H_2O, 1\frac{1}{2} J$. — Bromtriamylose $(C_6H_{10}O_5)_3Br$, bildet hellgelbe Prismen.

Triamylose-tribenzonat³⁾, $[C_6H_9O_4(O \cdot OC \cdot C_6H_5)]_3 \cdot C_{39}H_{42}O_{18}$. Mol.-Gewicht 798. Gefunden 796. Schmelzpunkt unscharf bei 190° .

Isotriamylose.³⁾



Darstellung: Die Verseifung der Nonacetylverbindung wird mit Baryt ausgeführt und möglichst in Porzellan- bzw. Jenaer Gefäßen gearbeitet, um eine aschenfreie Substanz zu erhalten. Der erhaltene Zuckersirup wird in wenig Wasser gelöst in absoluten Alkohol eingetragen, wodurch man ihn als amorphes weißes Pulver, welches sehr hygroskopisch ist, erhält. Die getrocknete Substanz bräunt sich bei 190° und zersetzt sich bei 203° . Die Ausbeute an reinem Materiale schwankt zwischen 50—60% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die kryoskopische Bestimmung wurde in Wasser als Lösungsmittel ausgeführt, z. B. 0,6718 g Substanz in 20 cem Wasser gelöst, gaben eine Depression von $0,125^\circ$. Mol.-Gewicht ber. 486, gef. 484. Die optische Bestimmung wird in Wasser ausgeführt; z. B. 0,1417 g Substanz Gesamtgewicht der Lösung 5,1137 g $d^{24} = 1,0133$; Drehung bei 24° und Natriumlicht $+ 4,90 \pm 0,02^\circ$. Mithin $[\alpha]_D^{24} = 172,8^\circ$. Bestimmung der Reduktionskraft 0,6718 g Substanz gelöst, 20 cem der Lösung verbrauchen 1. 5,05, 2. 5,00, 3. 4,95 cem Fehling. Mithin verbraucht 1 g Zucker 74 cem Fehlingsche Lösung.

Derivate: Nonaacetat. Die Acetylierung der Hexaamylose wird in derselben Art wie die der Tetraamylose vorgenommen, auch die Reinigung des Materials geschieht auf die schon beschriebene Weise. Aus 10 g Hexaamylose werden 13 g analysenreiner Substanz gewonnen. Zersetzungspunkt 138° . Die Substanz entspricht in ihrem Löslichkeitsverhalten völlig dem Acetate aus der Tetraamylose, auch sie stellt ein weißes amorphes Pulver dar, welches nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Die Einheitlichkeit des Materials konnte auch diesmal nur durch die Übereinstimmung der Konstanten aus verschiedenen Fraktionen höchst wahrscheinlich gemacht werden. Die Molekulargewichtsbestimmung wird in Benzol ausgeführt, z. B. 0,5852 g Substanz gelöst in 17,6 g Benzol gaben eine Depression von $0,15^\circ$. $C_{30}H_{48}O_{24}$. Ber. M. 864, gef. M. 1107. Die optische Bestimmung wird in Eisessig ausgeführt. 0,1125 Substanz. Gesamtgewicht der Lösung 5,3062 g. $d^{24} = 1,0585$; Drehung bei 24° und Natriumlicht $2,92 \pm 0,01^\circ$ (1-dm-Rohr); mithin $[\alpha]_D^{24} = 130,1^\circ$.

α -Diamylose (Bd. VIII, S. 44).

α -Diamylose ist ein Anhydrid der Maltose. Da sie Fehlingsche Lösung nicht reduziert, so muß das Acetalhydroxyl der Maltose mit einer anderen Hydroxylgruppe des Zuckers sich unter Wasseraustritt verbunden haben. — Ob diese zweite Hydroxylgruppe wirklich in dem andern Glucosemolekül zu suchen ist, wie das Pringsheim durch die Formel (Bd. VIII, S. 44)

¹⁾ Hans Pringsheim u. Walter Persch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 3162 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 321.

²⁾ Hans Pringsheim u. Franz Eisler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2565 bis 3168 [1914].

³⁾ Hans Pringsheim u. Franz Eisler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 2959 [1913].

ausdrücken wollte oder ob die Anhydridbildung durch Wasseraustritt innerhalb des einen, endständigen Glucoserestes erfolgt, kann noch nicht entschieden werden¹⁾.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Pankreassaft gespalten²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Verbrennungswärme 4235 Cal. für 1 g Substanz³⁾. Gibt mit Schwefelkohlenstoff eine in Säulen, mit aufgesetzten octaedrischen Domen krystallisierende Verbindung³⁾.

Derivate: Bromverbindung⁴⁾ bildet braungelbe Nadeln, die 17,4% Brom enthalten.

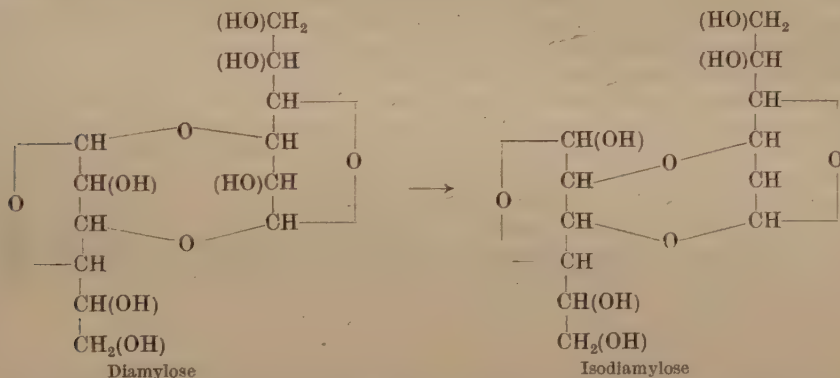
α -Diamylosekaliumhydroxyd⁵⁾, $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot KOH$.

α -Diamylose-Natriumhydroxyd⁶⁾, $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$. Enthält 6,31% Natrium.

Dibenzoylverbindung⁴⁾, $[C_6H_5O_4(O \cdot CO \cdot C_6H_5)]_2 = C_{26}H_{28}O_{12}$. — Schmelzpunkt unscharf bei 200° uncorr.

Isodiamylose.⁴⁾

Verwendet man bei der Acetylierung der Hexaamylose und der Tetraamylose statt des Chlorzinks Schwefelsäure als Katalysator, so steigt die Temperatur des Acetylierungsgemisches ohne äußere Erwärmung auf etwa 85° und das gebildete Acetat gibt nun einen Fehlingsche Lösung reduzierenden Zucker. — Dasselbe Resultat wird bei der direkten Acetylierung der Tri- und Diamylose erzielt. — Die Verseifung der so dargestellten Acetylprodukte führte zu einem reduzierenden Zucker der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ oder eines Polymeren desselben. — Daraus läßt sich folgern, daß bei der Acetylierung in Gegenwart von Schwefelsäure keine Ringsprengung, sondern nur eine Verschiebung der Bindung zwischen den Glucoseresten stattgefunden, derart, daß nun wenigstens eine Aldehydgruppe freigeworden ist. Hierbei muß die der Aldehydgruppe benachbarte Hydroxylgruppe besetzt worden sein, denn die stark reduzierenden Zucker geben keine Osazone. — Pringsheim nennt die reduzierenden Repräsentanten dieser Zuckergruppe Isoamylosen. — Aus der Diamylose soll demnach durch Verschiebung der Bindung Isodiamylose entstehen. Der Vorgang kann durch folgendes Schema veranschaulicht werden:



Die Isoamylosen zeigen nicht mehr die den Amylosen eigentümliche Fällbarkeit aus wässriger Lösung mit Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln, mit Jod geben sie nur noch eine braunrot gefärbte Lösung und keinen krystallisierten Niederschlag mehr und im Gegensatz zu den Amylosen werden sie durch Emulsin in Traubenzucker gespalten, aber ebenso wenig wie diese durch Diastase angegriffen oder von Hefe vergoren.

¹⁾ P. Karrer u. C. Nägeli, *Helv. chim. acta* **4**, 171 [1921].

²⁾ P. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz u. A. Wälti, *Helv. chim. acta* **4**, 678 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1922**, I, 320.

³⁾ Hans Pringsheim u. Walter Persch, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **54**, 3162 bis 3168 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1922**, I, 321.

⁴⁾ Hans Pringsheim u. Franz Eisler, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **46**, 2959 [1913].

⁵⁾ P. Karrer, Max Staub u. A. Wälti, *Helv. chim. acta* **4**, 129 [1921].

⁶⁾ P. Karrer, *Helv. chim. acta* **4**, 811 [1921].

Darstellung: Zur Verseifung der Acetylgruppen aus dem Hexaacetat werden 10 g des Acetates in Aceton gelöst und mit 40 g umkrystallisiertem Baryt, der in Wasser aufgeschwemmt war, in einer Porzellanflasche 24 Stunden geschüttelt. Der ungelöste Baryt wird abgesaugt, das Aceton im Vakuum abdestilliert und die Bariumsälze quantitativ mit Schwefelsäure zerlegt. Die vom Bariumsulfat befreite Lösung wird im Vakuum stark eingeeengt, der resultierende, schwach gelb gefärbte Sirup kommt nicht zur Krystallisation. Zur weiteren Reinigung wird in möglichst wenig Wasser gelöst und in absoluten Alkohol eingetragen. Man erhält so ein rein weißes, amorphes, fast aschefreies Pulver, welches sehr hygroskopisch ist. Zersetzungspunkt gegen 200° unter Bräunung. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt nur 50–60% der Theorie, da der Zucker in wässrigem Alkohol keineswegs unlöslich ist.

Eigenschaften: Mol.-Gewicht in Wasser. $(C_6H_{10}O_5)_2$. Ber. 324, gef. 396. Die optische Bestimmung wird in Wasser ausgeführt. Z. B.: 0,1621 g Substanz. Gesamtgewicht der Lösung 5,1255 g, $d^{24} = 1,0152$. Drehung bei 24° und Natriumlicht $+ 5,40^\circ \pm 0,01^\circ$. Mithin $[\alpha]_D^{24} = 168,3^\circ$. Bestimmung der Reduktionskraft. 0,215 g Substanz wurden in 100 ccm Wasser gelöst. 20 ccm der Lösung verbrauchen 1. 1,82 ccm, 2. 1,87 ccm, 3. 1,83 ccm Fehlingsche Lösung. 1 g Zucker verbraucht daher 42,7 ccm Fehlingsche Lösung.

Derivate: **Isodiamylose-hexaacetat**, $[C_6H_7O_2(O \cdot OC \cdot CH_3)_3]_2$. 10 g Tetraamylose werden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und eine gekühlte Mischung von 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 10 ccm Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird zunächst unter häufigem Umschwenken auf dem Wasserbade erwärmt bis fast alle Tetraamylose in Lösung gegangen ist. Durch Erhitzen auf dem Babblech steigert man schließlich die Temperatur auf 115° und gießt die dann schwach braun gefärbte Lösung in eiskaltes Wasser. Nach mehrstündigem Stehen wird das ausgeschiedene Acetylprodukt zur Entfernung der Essigsäure in einer Reibschale mehrfach mit Wasser ausgeknetet und dann ausgesaugt. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator erhält man ein schwach braun gefärbtes Pulver, welches in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Zur weiteren Reinigung wird öfters aus etwa der gleichen Menge siedenden absoluten Alkohols umgefällt, schließlich in Benzol gelöst, mit Tierkohle gekocht und die filtrierte Lösung in Petroläther eingetragen. Die Operation wird mehrmals wiederholt. Ausbeute 12 g. Man erhält so ein völlig weißes amorphes Pulver, welches nicht zum Krystallisieren zu bringen ist. Zersetzungspunkt 155° (unkorr.). Um einen Anhaltspunkt für die Einheitlichkeit des Materials zu haben, wurden die im folgenden mitgeteilten analytischen Bestimmungen auch mit den Teilen des Produktes, die in den alkoholischen Mutterlaugen verblieben waren, vorgenommen. Diese wurden mit Tierkohle entfärbt, filtriert, eingedampft, der Rückstand in Benzol gelöst und in Petroläther eingetragen. Das Drehungsvermögen wurde in den verschiedenen Fraktionen identisch befunden. Die optische Bestimmung wird in Eisessig ausgeführt. I. 0,1333 g Substanz bei der Acetylierung der Diamylose erhalten. Gesamtgewicht der Lösung 5,454 g $d^{24} = 1,0503$. Drehung bei 24° und Natriumlicht $+ 3,31^\circ \pm 0,01^\circ$ (1-dm-Rohr). Mithin $[\alpha]_D^{24} = +128,5^\circ$. II. 0,1613 g Substanz bei der Acetylierung der Tetraamylose erhalten. Gesamtgewicht der Lösung 6,3366 g. $d^{24} = 1,0542$. Drehung bei 24° und Natriumlicht $+ 3,45^\circ \pm 0,01^\circ$ (1-dm-Rohr). Mithin $[\alpha]_D^{24} = +128,5^\circ$.

Cellulosedextrine (Bd. II, S. 177; Bd. VIII, S. 45).

Darstellung: Die Ausgangsmaterialien, Cellulose oder cellulosehaltige Stoffe, werden bei mäßiger Temperatur so lange mit einer Mineralsäure von geeigneter Konzentration behandelt, bis eine entnommene Probe mit Wasser keinen nennenswerten Niederschlag mehr gibt. Man läßt z. B. auf 1 kg Cellulose $2\frac{1}{2}$ kg 55 proz. Schwefelsäure bei 20° unter starkem Rühren einwirken. Nach der Probenahme vermischt man die Masse mit der dreifachen Menge Wasser, und trennt die Säure vom Kohlenhydrat durch Dialyse. Das Dextrin wird durch Eindampfen oder Salzfällung in festem Zustande erhalten¹⁾. Cellulose wird in ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 eingetragen; das Acetylierungsgemisch wird bei 0° gehalten, wobei sich eine hellgraue sirupöse Lösung bildet. Nach 6 tägigem Stehen krystallisiert Cellobioseacetat quantitativ aus; dieses wird durch Absaugen entfernt; das im Filtrat enthaltene Dextrinacetat in Eiswasser gegossen und nach Madsen weiter verbreitet. Die Entfernung der Reste von Cello-

¹⁾ F. Hoefft u. M. Samec, Österr. Pat. 83 367; Chem. Centralbl. 1921, IV, 657.

bioacetat erfolgt vermöge dessen großer Schwerlöslichkeit in 95proz. Alkohol. Die Verseifung des Dextrinacetats geschieht mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ¹⁾.

Eingehende Versuche über die Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Konzentration auf Cellulose hat H. Ost²⁾ beschrieben. Z. B. werden 30 g Cellulose in 300 ccm kalter 70proz. Schwefelsäure gelöst, nach 20stündigem Stehen bei Zimmertemperatur mit Alkohol gefällt, wobei 3 g Ester (Kupferzahl 37,8, $[\alpha]_D = +15,4^\circ$) ausfielen. — Aus dem Filtrat konnten durch Äther 4,8 g Ester ausgefällt werden (Kupferzahl 418,9; $[\alpha]_D = +54,3^\circ$). — Beim Kochen mit Alkohol konnte die Alkoholfällung in ein Dextrin (Kupferzahl 43,5), das in Wasser unlöslich war, übergeführt werden.

Physiologische Eigenschaften: Werden durch Malzdiastase, sowie durch gereinigte Diastase und durch Emulsin nicht gespalten¹⁾.

Dextrine im Harn (Bd. II, S. 183).

Bestimmung: Für die Bestimmung einer von Cammidge im Harn von Pankreaskranken aufgefundenen dextrinartigen Substanz wird folgendes Verfahren benutzt³⁾: Eine bestimmte Menge Urin wird mit verdünnter HCl gekocht, neutralisiert, der schwach angesäuerte Harn mit Bleisubacetat behandelt, um die Glykuronsäure zu entfernen, filtriert und im Filtrate das Reduktionsvermögen bestimmt. Gleichzeitig wird eine ebenso große Urinprobe ohne vorausgehende Hydrolyse mit Bleisubacetat ausgefällt, filtriert und ebenfalls das Reduktionsvermögen bestimmt. Der Unterschied der beiden erhaltenen Reduktionswerte, der „Differenzwert“, ist ein Maß für das vorhandene Dextrin. Der „Differenzwert“ des normalen Blutes schwankt zwischen 0,002 und 0,008%. Bei Pankreaskranken ist es erheblich vermehrt und sinkt nach einer Mahlzeit mehrere Stunden. Das „Dextrin“ kann nicht aus den Kohlenhydraten der Nahrung stammen, vermutlich aber aus Leberglykogen³⁾.

Darstellung und Eigenschaften: Harnanalysen ergeben in den meisten Fällen ein mit Alkohol in saurer Lösung fällbares Kohlenhydrat-Harn-dextrin —, welches nicht reduziert. Zur Trennung dieser Verbindung werden 500 ccm Harn mit 10proz. BaCl_2 -Lösung in der Kälte in geringem Überschuß versetzt und das BaCl_2 mit 10proz. H_2SO_4 gefällt. Das Filtrat wird mit der vierfachen Menge Alkohol (95proz.) versetzt und 48 Stunden stehengelassen. Der Niederschlag wird auf ein kleines Filter gesammelt, in wenig Wasser gelöst und abermals mit Alkohol gefällt und mit Alkohol sulfatfrei gemacht. Das getrocknete Produkt ist N-frei, färbt sich sehr schwach blau mit Jodwasser, reduziert nicht, hat $\alpha_D = +206^\circ$ und gibt nach der Hydrolyse ein in der Wärme unlösliches Osazon, Schmelzp. 230° . Es steht somit dem Glykogen und den Dextrinen sehr nahe⁴⁾.

Kohlenhydrate der Inulingruppe.

Inulin (Bd. II, S. 185; Bd. VIII, S. 46).

Über den Aufbau des Inulins⁵⁾.

Molekulargewicht: Aus der Gefrierpunktserniedrigung der Triacetylverbindung in Naphthalin, Phenol bzw. Eisessig berechnet sich ein Mol.-Gewicht von rund 2600. — Ein System bestehend aus $9[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_3]$ Gruppen würde ein Mol.-Gewicht von 2593 haben. — Daraus folgert Pringsheim⁶⁾, daß das Inulin aus 9 Fructoseresten bestehende Moleküle bildet.

¹⁾ Hans Pringsheim u. Adelheid Magnus v. Merkat, Zeitschr. f. physiol. Chemie **105**, 173—178 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 635.

²⁾ H. Ost, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **398**, 313 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1293.

³⁾ P. J. Cammidge, J. A. Cairns Forsyth u. H. A. H. Howard, Lancet **199**, 393—401 [1920]; ausführl. Ref.: Ber. ges. Physiol. **5**, 61—62 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 428.

⁴⁾ Gaillard u. Fabre, Journ. Pharm. et Chim. [7] **16**, 129—137 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 639.

⁵⁾ Hans Pringsheim, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **27**, 4—10; Chem. Centralbl. **1917**, I, 634.

⁶⁾ Hans Pringsheim u. Alexander Aronowsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1281 [1921].

Vorkommen. Viel im Rhizom von *Menyanthes trifoliata*¹⁾. Über Inulin der Kugel-artischocke (*Cynara scolymus*)²⁾. Topinambur enthält keine Stärke, dafür Inulin³⁾.

Bei Topinambur enthält 100 g frisches Material in:

Blattparenchym	0,00	} g Inulin
Sekundärnerven	0,00	
Mittelnerven	0,00	
Blattstiel	0,00	
Stengelspitze	0,15	
Stengelmittle	0,74	
Stengelbasis	1,86	
Pfahlwurzel	4,39	
Wurzelsprossen	6,57	
Kleinen Knollen (1 g)	7,42	}
Großen Knollen (10—20 g)	6,31	

Bei Cichorie enthält 100 g frisches Material in: Kelchsaum, Nerven, Blattstiel 0,60 g, in der Wurzel 7,89 g Inulin⁴⁾.

Bildung: Inulin wird nicht von den Blättern bereitet; seine Bildung vielmehr vom Ma-quenneschen Gesetz, nämlich dem Prinzip des osmotischen Druckes, beherrscht. Die Blätter liefern nur die reduzierenden Zucker, die Kondensation vollzieht sich längs des Stammes oder erst in den Knollen. Diese Ergebnisse werden durch den Saccharose-, Stärke- und Inulingehalt der einzelnen Pflanzenteile unterstützt, wonach Inulin erst in der Spitze des Stengels nachweisbar ist, Stärke dagegen in den unterirdischen Organen gänzlich fehlt⁴⁾. Bildet sich im Stengel aus den in den Blättern entstandenen meist rechtsdrehenden Zuckern und wird in den Knollen der Topinamburpflanze abgelagert, wo die Polymerisation vollendet wird. Fermente wurden nicht nachgewiesen, Zwischenprodukte wurden nicht isoliert. Ende Herbst schlägt die Links-drehung um. Bei der Keimung wird Inulin durch das Invertin in Saccharosen und Lävulo-sen abgebaut⁵⁾.

Darstellung: Aus Pflanzensäften, gekennzeichnet dadurch, daß die schädlichen Nicht-inulinstoffe durch Zusätze von stark alkalisch reagierenden Körpern unter Mitwirkung von Wärme, teils ausgefällt, teils in eine unschädliche Form übergeführt werden, wobei die Mengen der alkalischen Zusätze bis zu einer solchen Alkalitätsgrenze zu wählen sind, daß bei der Behand-lung der Säfte eine Fällung nicht mehr eintritt. Beispiele für die Gewinnung von Inulin aus Dahlienknollen, mit Hilfe von Erdalkalien, Alkalicarbonaten und von Ätzalkalien⁶⁾. Das Rohinulin wird nach mehrmaligem Umkrystallisieren wiederholt mit kaltem, destilliertem Was-ser durchgeschüttelt, das Waschwasser jedesmal abgehebert. Das feuchte Inulin trocknet man zunächst durch Schütteln mit 25 Proz., dann mit 50 Proz., schließlich mit 84-, 95-, 98 Proz. Alkohol, hierauf mit einem Gemisch aus absolutem Alkohol und Äther; zum Schluß wird mit reinem Äther ausgewaschen. Weiße Masse, von gleichförmigem mikrokrySTALLINEM Aussehen. Über Phosphorpentoxyd bei 50° und 80 mm getrocknet zeigt es $[\alpha]_D^{20} = -34,21^\circ$ (in Wasser⁷⁾).

Nachweis und Bestimmung: Die üblichen Verfahren zur Untersuchung und die Reinheits-kriterien⁸⁾.

Bestimmung in der Cichorie. 50 g Cichorienbrei und 10—15 ccm Bleiessig werden in einem 201,6-ccm-Kolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt, $\frac{1}{2}$ Stunde auf 70—75° erwärmt und filtriert. 25 ccm des Filtrats invertiert man mit 50 ccm Salzsäure ($D = 1,19$), neutralisiert

¹⁾ P. Qu. Keegan. Chem. News **113**, 85—87 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**. I. 1251.

²⁾ Ruth Okey u. Anna W. Williams. Journ. of Amer. Chem. Soc. **42**, 1693 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 847.

³⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt. **1919**, 1—23; Chem. Centralbl. **1920**, I, 760.

⁴⁾ H. Colin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **166**, 224—227 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 747.

⁵⁾ H. Colin, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. **37**, 121—126 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 684.

⁶⁾ Arnold Daniel, D.R.P. 313 986, ausg. 25. 7. 1919; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 665.

⁷⁾ James Colquhoun Irvine u. Ettie Stewart Steele, Journ. of Chem. Soc. London **117**, 1474—1489 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 728.

⁸⁾ Carl Pfanstiehl u. Robert S. Black, Journ. of industr. a. engin. chem. **13**, 685—687 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1030.

im 100-cem-Kolben bei 67–70° während 5 Minuten, füllt zur Marke auf, titriert das Filtrat nach Bang¹⁾ und berechnet die Gesamtfructosemenge. Weitere 25 cem des Breifiltrates fällt man im 100-cem-Kolben mit 50 cem Barytwasser (7,5 proz.; etwa 1,8 g $\text{BaCO}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ auf 0,5 g Inulin) und 25 cem Alkohol (96 proz.) stellt bei 20° auf Marke ein, läßt 1 Stunde in Eis stehen und filtriert. 50 cem hiervon werden wie oben angegeben invertiert und nach Bang titriert. Der Unterschied beider Bestimmungen mal 0,9 gibt den Inulingehalt. Bei verschiedenen Cichorienarten werden die Inulingehalte 10,4–15,7 % gefunden (Maximum im Oktober)²⁾.

Beim Erhitzen mit saurer Pikratlösung wird Inulin gespalten. Die Tiefe der dann beim Erhitzen nach Zusatz von Natriumcarbonat auftretenden Färbung nimmt mit der Zeit des Erhitzens in saurer Lösung zu. Es zeigte sich aber, daß die Gegenwart von Natriumchlorid oder Dinatriumhydrophosphat die Entwicklung der Färbung verzögert. Es wird deshalb empfohlen, bei Bestimmung von Monosacchariden, die durch Säurespaltung aus komplexen Kohlenhydraten gewonnen wurden, entweder die Zeit der Erhitzung mit Carbonat auf 15 Min. zu verlängern, oder die höhere Konzentration von Pikrat-Pikrinsäure zu benutzen³⁾.

Physiologische Eigenschaften: Im zweiten Vegetationsjahre zeigten Cichorienwurzel, die bei Temperaturen knapp über dem Gefrierpunkt des Wassers gehalten waren, eine erhebliche Abnahme des Inulins und eine Zunahme der Fructose. — Mehrtägiges Lagern bei normaler Temperatur führt den Zuckergehalt wieder auf seine normale Höhe zurück, der Inulinbetrag ist aber nicht wieder erhöht. Beim Austreiben der Wurzel wird zunächst das Reserveinulin mobilisiert, d. h. allmählich in Fructose verwandelt. Das für den Verbrauch in den Blättern bestimmte Inulin der Wurzeln wird als Fructose, also nach Hydrolyse transportiert. Die Ableitung des Inulins an den Blättern erfolgt nachts nur in sehr geringem Umfang⁴⁾. In den Wurzeln von *Cichorium intybus* und in den Knollen von *Dahlia variabilis* ist ein, in den wesentlichen Eigenschaften sich den Diastasen näherndes Ferment, Inulo-Koagulase vorhanden, das Inulin in krystallinischer Form koaguliert. Dieses Ferment ist auf Inulin nur dann wirksam, wenn es frisch aus der Pflanze kommt⁵⁾.

Der Abbau des Inulins geht unter dem Einfluß der dasselbe begleitenden diastatischen Fermente allmählich vor sich, um schließlich Hexose zu liefern; die anfänglich gebildeten, nicht reduzierenden Zwischenprodukte sind die Inulide⁶⁾. Colin⁷⁾ konnte bei der diastatischen Spaltung von Inulin keine Zwischenprodukte, wie z. B. Synanthrin beobachten. — Auch mit Topinambursaft wurden die gleichen Resultate erhalten, wenn man ihn gleich nach dem Auspressen mit Säuren behandelt oder der Einwirkung von Diastase aussetzt. — Invertase allein greift das Inulin nicht an. Kann bei 37° durch 2‰ Salzsäure gespalten werden, doch erfordert die Spaltung erhebliche Zeit und geht innerhalb 2–3 Stunden, der Zeit, die man für den Aufenthalt im Magen schätzen kann, nur in geringem Grade vor sich⁸⁾. — So war auch beim Menschen nach Einnahme von Inulin im Gefolge eines Mahles von Weißei, in dem nach etwa 1¾ Stunden entnommenen Mageninhalt der höchste Grad von Hydrolyse 9% des gesamten Kohlenhydratgehaltes, von dem 20 Minuten nach Einführung noch vorhandenen Inulingehalte aber nie mehr als 3% zu jener Zeit noch zugegen. — Weitere Einwirkung führte noch zu einer Spaltung von 65%. — In sterilen Extrakten der Exkremente von verschieden ernährten Menschen, nicht aber von einem Hunde und von Meerschweinchen, konnte ein Enzym nachgewiesen werden, das aus Inulin reduzierenden Zucker bildet⁸⁾. Wird von der Jalanderschen Ricinuslipase beim Erhitzen der Mischung bis 65–70° gespalten; von der Falk-Nelsonschen Ricinuslipase nicht. — Wird von der Phasinen aus weißen, schwarzen und grünen Sojabohnen, von den Samenphasinen von *Phaseolus Mungo* und *Phaseolus Max*, durch das Enzym der *Sphenostylis stenocarpa*, durch

¹⁾ Bang, Biochem. Zeitschr. **2**, 271 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 375.

²⁾ A. Daniel u. A. Beuther, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **45**, 51 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 415.

³⁾ Ruth Okey, Journ. of Biolog. Chem. **38**, 33 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 480.

⁴⁾ V. Grafe u. V. Vouk, Biochem. Zeitschr. **56**, 249–257; [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 2143.

⁵⁾ Jules Wolff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **162**, 514–516 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 148.

⁶⁾ J. Wolff u. B. Geslin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **165**, 651–653 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 275.

⁷⁾ H. Colin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **170**, 1010 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 98.

⁸⁾ Ruth Okey, Journ. of Biolog. Chem. **39**, 149 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 675.

das Enzym der Erberbe, der Erdnuß, durch die Samenauszüge von *Datura Stramonium*, *Delphinium consolida*, *Atriplex hortensis* nicht gespalten¹⁾.

Das Inulin von *Atractylis* und von *Dahlia* wurde durch die Inulase des *Aspergillus niger* gespalten. Die Abbauprodukte zeigen das Drehungsvermögen von d-Fructose. Nach dem Verfahren²⁾ Glucose in Methylalkohol durch Emulsin in β -Methylglucosid überzuführen und den Rückgang der Drehung zu messen, läßt sich in der erhaltenen Lösung kein Traubenzucker nachweisen. Setzt man dieser Lösung nachträglich Glucose zu, so wird sie durch diese Methode zu 82,6% in β -Methylglucosid übergeführt³⁾.

Kann nach einem physiologischen Verfahren direkt in der Pflanze verzuckert werden. Topinamburknollen, die ursprünglich 29% Inulin und 3% Fructose enthalten, ergeben nach Durchführung des Verfahrens 26% Fructose und 6% Inulin. — Ist für Diabetiker ein billiges Nährpräparat⁴⁾. Nach Einnahme von Inulin zeigte sich eine deutliche, wenn auch relativ geringe Steigerung des Respirationsquotienten, welche über eine längere Zeit bestehen bleibt. Daraus wird geschlossen, daß unter Inulinzufuhr mehr Kohlenhydrate verbrannt werden, und daß die Umsetzung des Inulins relativ langsam vor sich geht. Der hierbei deutlich gesteigerte O₂-Verbrauch ist ein Zeichen der sog. Verdauungsarbeit. Inulin soll in der Therapie des Diabetes ein gut verwertbares Kohlenhydrat sein⁵⁾. Versuche mit glykogenfrei gemachten Kaninchen, die mit Inulin gefüttert wurden, machen wahrscheinlich, daß der Teil des Glykogens, der aus Inulin in der Leber aufgespeichert wird, aus der auf Einwirkung der Magensalzsäure aus Inulin gebildeten Fructose stammt, während der größere Teil des Inulins die Leber passiert und erst in der Muskulatur in einen glykogenbildenden Körper verwandelt wird⁶⁾. Die Verfütterung von Inulin an phlorrhizinisierte Hunde hatte keine Ausscheidung von Extraglucose zur Folge, wogegen nach Verfütterung von Fructose reichliche Mengen Extraglucose im Harn auftraten. Man kann hieraus schließen, daß im Organismus eine Umwandlung von Inulin in Fructose nicht stattfindet⁷⁾. Über Anaphylatoxinbildung durch Inulin hat E. Nathan Versuche angestellt⁸⁾. Die seroskopische Untersuchung (achtfache Vergrößerung) der mit Inulin vorbehandelten, zentrifugierten Serumabgüsse, welche beim Anaphylatoxinversuch zur Injektion kommen, hatte folgendes Ergebnis: Die in frischen Seren nach Einsaat geeigneter Bakterien beobachteten Flockungsvorgänge traten nach Einsaat von Inulin, welches ebenfalls als Anaphylatoxin erzeuger beschrieben worden ist, nicht oder nur andeutungsweise in Erscheinung⁹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ist nach röntgenologischen Beobachtungen krystallinisch¹⁰⁾. Sein Drehungsvermögen wird durch Zugabe von Ammonmolybdat nicht geändert¹¹⁾. Bei der Hydrolyse des Inulins durch verdünnte Oxalsäure beträgt die Ausbeute 132 g an krystallisiertem Zucker aus 200 g Inulin¹²⁾. Aus dem Endwert der Drehung von Inulin bei der Hydrolyse mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und benzolsulfosaurem Natrium zeigt sich, daß im Inulin von *Inula Helenium* auf 23 Fructosereste 1 Glucose kommt¹³⁾. Die Hydrolyse des Inulins führt je nach der Natur der als Katalyse benutzten Säure und den Arbeits-

1) Iwan L. Wakulenko, Landwirtschaftl. Versuchsstat. **82**, 313—391 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1959.

2) Bourquelot u. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **170**, 631 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 637.

3) Em. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **172**, 946—949 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 15.

4) Victor Grafe, Naturwissenschaften **1**, 786—791 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1433.

5) A. Goudberg, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Therapie **13**, 310—325 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 709.

6) Alfred Oppenheim, Centralbl. f. Physiol. **27**, 264—267 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 371.

7) Howard B. Lewis u. Eduard M. Frankel, Journ. of Biolog. Chem. **17**, 365—367 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1847.

8) Ernst Nathan, Zeitschr. f. Immunitätsf. u. experim. Therapie [I] **23**, 204—220 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 901.

9) Hermann Dold, Archiv f. Hyg. **89**, 373—382 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 514.

10) R. O. Herzog u. M. Jancke, Naturwissenschaften **9**, 320 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 287.

11) G. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **172**, 1363 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 821.

12) James Colquhoun Irvine u. Ettie Stewart Steele, Journ. of Chem. Soc. London **117**, 1474—1489 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 728.

13) E. Hildt, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **170**, 1505 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 376.

bedingungen zu wechselnden Resultaten. — Sulfosalicylsäure liefert die besten Resultate mit einer Ausbeute von 86—92% der zu erwartenden Menge von Inulinzucker. — Nach Ph. de Vilmorin und F. Levallois¹⁾ ist die Hydrolyse des Inulins keine vollständige, und kommt zum Stillstand, wenn 90,5—91% der nach der Theorie zu erwartenden Menge an reduzierenden Zuckern gebildet worden sind.

Gärung. Inulin wird von *Micrococcus spumaeformis* nicht assimiliert²⁾. Drusestreptococcus spaltet Inulin nicht³⁾. Wird durch pentosezerstörende Bakterien nicht vergoren⁴⁾. Keine Bildung von Säuren durch *Bacillus phenologenes* in Peptonwasser mit Inulin usw.⁵⁾. Durch Kot (vom Hunde) kann Inulin vergoren werden, wobei ausgiebig Essig-, Propion- und Buttersäure entstehen; dabei treten unerhebliche Mengen opt. inaktiver Milchsäure auf⁶⁾. Im Darm und Pankreasmacerationen fanden sich keine Fermente, die das Inulin verflüssigen oder in Zucker zu spalten vermögen⁷⁾. Inulin wird durch eine Hefe aus Apulien schwach vergoren⁸⁾. In einer reines Inulin enthaltenden Lösung vermochten manche *Saccharomyces*-arten Inulin zu vergären. Diese weisen schlechte Entwicklung auf, während die Inulin nicht vergärenden Hefen dieses Polysaccharid zu assimilieren vermögen. Bei Gegenwart von Fructose war die Verarbeitung des Inulins durch die meisten Hefen eine sehr gute, besonders bei *Schwanomyces occidentalis*⁹⁾.

Untersuchungen mit einer Hefe, *Schizosaccharomyces Pombe*, welche Inulin nicht, aber alle „Inulide“ angreift¹⁰⁾.

Derivate: Triacetylulinin¹¹⁾. 18 g Inulin werden mit einem Gemisch aus 100 ccm trockenem Pyridin und 70 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach wenigen Minuten setzt eine Reaktion ein und das Inulin geht völlig in Lösung. — Es wird in 1½ l kaltes Wasser einfiltriert und das über Nacht entstehende körnige Produkt abgesaugt. — Ausbeute 27 g. Es wird in einem Gemisch aus 20 ccm Wasser und 60 ccm Methylalkohol gelöst. — Nach und nach scheidet sich ein krystallinisch aussehender Niederschlag. Das Rohprodukt wird wieder in 100 ccm kochendem Methylalkohol gelöst. — Am folgenden Tage scheiden sich 10 g eines amorph aussehenden Körpers. — Erweicht bei 95° und schmilzt bei 102—103°. — $[\alpha]_D^{20} = \frac{-1,95 \cdot 6,5278}{1 \cdot 1,0646 \cdot 0,2936} = -42,55^\circ$ in Eisessig. — Das Mol.-Gewicht nach der Gefriermethode in Naphthalin, Phenol bzw. Eisessig gab Zahlen gegen 2600. — Bei der Verseifung entsteht Inulin¹¹⁾.

Inulinphosphorsäure. Das Verfahren, durch Phosphorylierung der Stärke mittels POCl_3 (in Chloroform) ein Ca-Salz einer Stärkephosphorsäure zu erhalten, konnte auch auf Inulin angewandt werden¹²⁾.

Methyloinin¹³⁾. Bei der Methylierung des Inulins mit Dimethylsulfat und Kalilauge bei 70° entsteht ein Methyloinin mit 39% Methoxyl (Dimethylinulin 32,7%). — Parallelversuche ohne Dimethylsulfat zeigten, daß das Inulin durch das Alkali nicht verändert wird. Durch Umlösen aus Äther wird das Methyloinin als fast farblose, amorphe, nahezu aschefreie (0,1%) Masse erhalten. Löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton. — In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich zu einer trüben Lösung, die Trübung nimmt beim Erwärmen zu. — Die wässrige

¹⁾ Ph. de Vilmorin u. F. Levallois, Bull. de Soc. chim de France [4] **13**, 1060—1063, 1063 bis 1068 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 131.

²⁾ Henri Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **160**, 151—152 [1915].

³⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. I. Abt. **76**, 111—117 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

⁴⁾ E. B. Fred, W. H. Peterson u. Andrey Davenport, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 175 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 670.

⁵⁾ Albert Berthelot, Annales de l'inst. Pasteur **32**, 17—36 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 130.

⁶⁾ T. Shimizu, Biochem. Zeitschr. **117**, 227 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 494.

⁷⁾ Tomihide Shimizu, Biochem. Zeitschr. **117**, 241 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 494.

⁸⁾ G. Mezzadrol, Staz. sper. agr. ital. **51**, 306—311 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 506.

⁹⁾ V. Grafe u. V. Vouk, Zeitschr. f. Gärungsphysiol. **3**, 327—333 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 339.

¹⁰⁾ B. Geslin u. J. Wolff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **166**, 428—430 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 36.

¹¹⁾ Hans Pringsheim u. Alexander Aronowsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1284 [1921].

¹²⁾ Johannes Kerb, Biochem. Zeitschr. **100**, 3—14 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 284.

¹³⁾ P. Karrer u. Lina Lang, Helv. chim. acta **4**, 249 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 935.

Lösung, die Fehlingsche Lösung nicht reduziert, ist ultrafiltrierbar, jedoch trübt sich die filtrierte Lösung selbst beim Einengen bei 30°. — Methylinulin neigt also stärker zur Assoziation als Methylstärke. — Das Molekulargewicht in Wasser beträgt 2600, 2000 usw., in Phenol 1650, 1711, 1890. $[\alpha]_D = -43,2^\circ$ (0,1544 g in 13,2156 g wässriger Lösung); $-47,05^\circ$ (0,1939 g in 21,8543 g Lösung in Chloroform).

Dimethylinulin¹⁾ $[C_6H_8O_3(OCH_3)_2]_x$. Man löst 32 g feingepulvertes Inulin (2 Mol.) in 40 cem 45proz. Natronlauge durch Erwärmen auf 60–70° und läßt nach dem Abkühlen auf 35°, 80 cem Dimethylsulfat (3 Mol.) und 140 cem 50proz. Natronlauge (6 Mol.) gleichzeitig im Laufe von über 3 Stunden unter Schütteln zufließen; hierauf steigert man die Temperatur langsam auf 75° und schließlich auf 100° (30 Minuten). Nach längerem Durchleiten von Kohlensäure fügt man nach dem Filtrieren etwa das gleiche Volumen 88proz. Alkohol hinzu und leitet mehrmals Kohlensäure ein. Das Filtrat wird nach dem Neutralisieren mit Schwefelsäure eingedampft, der Rückstand, ebenso wie die ausgefällten anorganischen Salze mit Chloroform ausgeschüttelt. Der beim Eindampfen zurückbleibende Sirup wird in gleicher Weise nochmals methyliert. Den schließlich erhaltenen Rohsirup behandelt man wiederholt mit siedendem Äther, dann die Chloroformlösung mit Tierkohle. Der beim Eindampfen zurückbleibende klare, hellgelbe Sirup wird beim Trocknen im Vakuumofen bei 100° pulverig. Wenig löslich in kaltem Wasser, mit heißem Wasser entsteht eine schwach opalisierende Lösung, reduziert Fehlingsche Lösung und Kaliumpermanganatlösung, doch nicht so rasch, wie ein γ -Zucker. $[\alpha]_D^{25} = -42,1^\circ$ (in Chloroform)¹⁾.

Trimethylinulin¹⁾ $[C_6H_7O_2(OCH_3)_3]_x$. Dimethylinulin (1 Mol.) wird in Jodmethyl gelöst, die Lösung nach langsamem Zugeben von Silberoxyd (2 Mol.) 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Enthält das Dimethylinulin niedriger methylierte Verbindungen, so wird es rasch in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl und Silberoxyd methyliert, bis es in Jodmethyl löslich ist. Es wird bei 65° und 150 mm getrocknet. Farbloser Sirup, mischbar mit Alkohol, Chloroform und Aceton, wenig löslich in Äther und Wasser. Es reduziert nicht Fehlingsche Lösung, und Kaliumpermanganat. $[\alpha]_D^{15} = +55,6$ (in Chloroform) und $+50,34^\circ$ (in Alkohol). Es läßt sich in kleinen Mengen im Vakuum destillieren. Siedepunkt 196°. Viscoses Öl, löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln¹⁾. Durch achttägiges Kochen von 3 g Methylinulin mit 100 g Methyljodid und 75 g Silberoxyd wurde Trimethylinulin²⁾, $C_6H_7O_2(O \cdot CH_3)_3$, als leicht pulverisierbare Masse erhalten. — Schmelzpunkt etwa 102–107°. — Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, weniger in Wasser; Mol.-Gewicht in Phenol 1892. $[\alpha]_D = -43^\circ$ (0,1884 g in 21,481 g Lösung in Chloroform). Wird durch Erhitzen auf 90–100° nicht verändert und reduziert Fehlingsche Lösung nicht²⁾.

Inulinäthyläther³⁾. Zähle Masse, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Methylalkohol, Essigsäure und Benzol löslich.

Inulinnatriumhydroxyd⁴⁾ $[C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH]_x$. — Enthält 11,38 % Na. —

Inulinkaliumhydroxyd⁴⁾ $[C_6H_{10}O_5 \cdot KOH]_x$. — Enthält 17,8% K. —

Inulinin (Bd. II, S. 191).

Vorkommen: Das in den Knollen von *Asphodelus cerasiferus* und *microcarpus* vorhandene Kohlenhydrat ist Inulinin, das sich von Inulin nur durch die Art der Krystallisation — in feinen Nadeln — unterscheidet⁵⁾.

Inulide.

Inulide sind diejenigen nicht reduzierenden Zwischenprodukte, welche unter dem Einfluß der begleitenden diastatischen Fermente vor sich gehenden Abbau des Inulins anfänglich sich bilden. Diese Inulide können durch die hydrolysierende Wirkung des Saftes selbst in

¹⁾ James Colquhoun Irvine u. Ettie Stewart Steele, Journ. of Chem. Soc. London **117**, 1474–1489 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 728.

²⁾ P. Karrer u. Lina Lang, Helv. chim. acta **4**, 249 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 935.

³⁾ L. Lilienfeld, Österr. Pat. 82 866; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 41.

⁴⁾ P. Karrer, Max Staub u. A. Wälti, Helv. chim. acta **5**, 130 [1922].

⁵⁾ E. Couvreur, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 40–41 [1918]; Chem. Centralbl. **191**, I, 173.

reduzierenden Zucker umgewandelt werden. Sie werden wie Rohrzucker und Maltose durch Hefen vergoren, zeigen aber dabei verschiedene Widerstandsfähigkeit¹⁾.

Die Hefe *Schizosaccharomyces Pombe* greift alle Inulide, nicht aber das Inulin an; die Wirkung einer Burgunderhefe erstreckt sich nur auf die wenigst kondensierten Inulide und ihre Spaltprodukte²⁾.

Inulindextrine.

Darstellung: Nach einer Patentschrift können aus aus Dahlienknollen hergestelltem reinen Inulin Dextrine gewonnen werden³⁾.

Mykoinulin (Bd. II, S. 59).

Vorkommen: Aus der wässrigen Mutterlauge des aus der Trüffelart *Elaphomyces hirtus* gewonnenen Mannit, läßt sich durch Alkohol das Mikoinulin fällen⁴⁾.

Lävulosane (Fructosane).

Vorkommen: In Fäulnis übergegangene Zuckerrüben enthalten nach Votoček⁵⁾ viel Fructosane, die bei der Hydrolyse Fructose liefern.

Bildung: Die Lävulosane, die das Inulin in den Topinamburknollen begleiten, verdanken ihren Ursprung sicherlich nicht der Wirkung einfacher hydrolysierender Enzyme⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lävulosane der Topinamburknollen unterscheiden sich von Inulin durch ein geringeres Drehungsvermögen (-25° bis -30°); hauptsächlich aber dadurch, daß sie durch Invertase hydrolysiert und infolgedessen durch Hefe vergoren werden. — Diese Lävulosane erscheinen in den Knollen neben Rohrzucker in den Wintermonaten⁷⁾.

Eine systematische Nachprüfung der bis jetzt zur Hydrolyse der Lävulosane empfohlenen Methoden stammt von Vilmorin und Levallois⁸⁾. Schwefelsäure und Oxalsäure geben zu ungleichmäßige Resultate, um als Basis für eine analytische Methode dienen zu können. Essigsäure eignet sich in Konzentrationen von 3 bis 10% zwischen 80 bis 100°, vorzugsweise aber bei 80°, gut für diesen Zweck; indessen fallen die Resultate bereits bei 100° etwas zu hoch aus. Auch besitzt diese Säure den Nachteil, zu große Mengen zu erfordern, die später bei der Bestimmung der gebildeten reduzierenden Zucker störend wirken; außerdem erfolgt die Hydrolyse in Gegenwart von Essigsäure recht langsam. Zu empfehlen ist dagegen die Sulfosalicylsäure, welche in sehr geringer Konzentration (0,72 bis 4,3 $\frac{0}{100}$) bei Temperaturen zwischen 80 und 100° in ziemlich weiten Zeitintervallen konstante Resultate liefert. Diese Säure beeinflusst außerdem die spätere Bestimmung der Zucker durch Fehlingsche Lösung nicht⁸⁾.

¹⁾ J. Wolff und B. Geslin, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **165**, 651—653 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1918**, I, 275.

²⁾ B. Geslin und J. Wolff, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **166**, 428—430 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 36.

³⁾ Arnold Daniel, D.R.P. 313 986, 27. 7. 1919 ausgegeben; *Chem. Centralbl.* **1919**, IV, 665.

⁴⁾ G. Iasoglio, *Gazz. chim. ital.* **47**, 31—48 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 38.

⁵⁾ Emile Votoček, *Bull. de la Soc. chim. de France* [4] **29**, 409—413 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 956.

⁶⁾ H. Colin, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **170**, 1010 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 98.

⁷⁾ H. Colin, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **166**, 305—307 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 43.

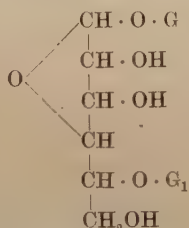
⁸⁾ Ph. L. de Vilmorin und F. Levallois, *Bull. de la Soc. chim. de France* [4] **13**, 684—691 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1913**, II, 717.

Cellulosen (Bd. II, S. 198; Bd. VIII, S. 49).

Echte Cellulosen (Bd. II, S. 199; Bd. VIII, S. 49).

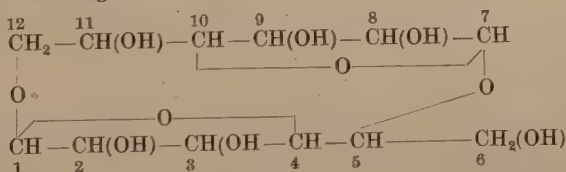
Konstitution: Die Fortschritte der Cellulosechemie von 1915 ab behandelt Heuser¹⁾. Betrachtungen über Konstitution der Cellulose, wobei angenommen wird, daß Cellulose aus Pentaglicosidylglucose (Tetraglicosidylcellobiose) komplexe bestehen soll; siehe bei Heß²⁾. — Diese Glucosidylglucose soll ein Teil des Cellulosemoleküls sein und wird als Celluxose bezeichnet. — Die Celluxose soll man erhalten nach dem Auflösen von Cellulose in den bekannten Medien und Ausfällen mit Säuren. — Wenn sich die Celluxosemoleküle miteinander zur Cellulose vereinigen, so geschieht dies nicht durch Kondensationen und ähnliche Vorgänge, sondern durch Restaffinitäten³⁾. — Diese ganze Auffassung steht aber mit den experimentellen Tatsachen nicht in Einklang⁴⁾. Aus der Tatsache, daß Methylcellulosen bei der Destillation im Vakuum methylierte Lävoglucosanderivate geben, folgt nach Reilly⁵⁾ im Gegensatz zu Heß und Wittelsbach⁶⁾ die Existenz der Lävoglucosangruppierung im Molekül der Cellulose. Eine Zusammenfassung eigener Untersuchungen über Cellulose gibt Heß⁷⁾. — Erwiderung auf die Bemerkungen Karrers⁸⁾ zur Cellulosetheorie von Heß⁹⁾.

Nach Irvine und Soutar¹⁰⁾ soll einen Teil des Cellulosemoleküls die folgende Formel wiedergeben:



worin G und G₁ Glucosereste bedeuten.

Man gewinnt aus acetylierter Cellulose bei der Phosphorpentabromidspaltung Aceto-1, 6-dibromglucose, aber keine Aceto-1-monobromglucose¹¹⁾. Wenn man die Auffassung, daß Cellulose polymere Anhydrocellobiose darstellt, akzeptiert, so ist dadurch bewiesen, daß die Brücke in dem Cellobiose-anhydrid nur von 1 nach 12 geschlagen sein kann, denn nur unter dieser Bedingung ist das Fehlen von Aceto-1-bromglucose und das Auftreten von Aceto-1-6-dibromglucose möglich. — Die Formel des der Cellulose zugrunde liegenden Cellobiose-anhydrids, des Cellosans, ist daher folgende:



¹⁾ E. Heuser, Papierfabr. **18**; Beibl. **1**; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 95.

²⁾ Kurt Heß u. Walter Wittelsbach, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 232 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 232.

³⁾ Kurt Heß u. Walter Wittelsbach, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 232 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 233.

⁴⁾ K. Freudenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft. **54**, 767 [1921].

⁵⁾ Joseph Reilly, Helv. chim. Acta **4**, 616—621 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 94.

⁶⁾ Heß u. Wittelsbach, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 232 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 232.

⁷⁾ H. Heß, Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 49—51 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 707.

⁸⁾ Karrer, Helv. chim. Acta **3**, 620; Chem. Centralbl. **1920**, III, 880.

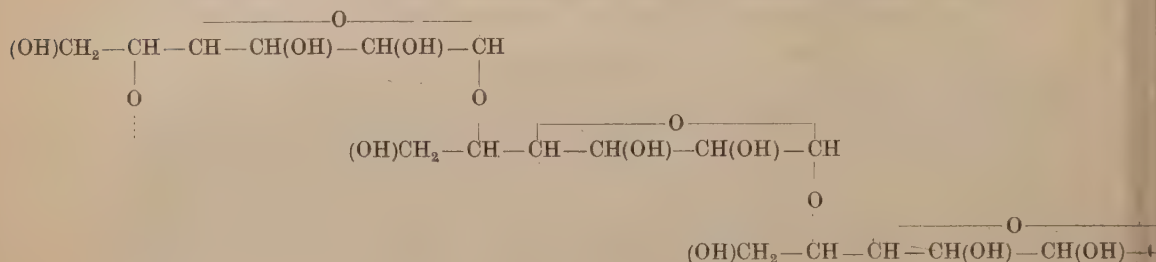
⁹⁾ Kurt Heß, Helv. chim. Acta **3**, 866 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 891.

¹⁰⁾ James Colquhoun Irvine u. Charles William Soutar, Journ. Chem. Soc. London **117**, 1489—1500 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 729.

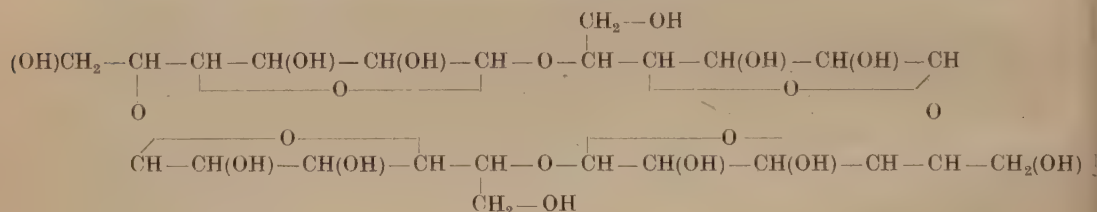
¹¹⁾ P. Karrer u. Alex P. Smirnow, Helv. chim. acta **5**, 187 [1922].

Auch für die Auffassung, daß Cellulose polymeres Cellobioscanhydrid darstellt, ist das Auftreten von Aceto-1-6-dibromglucose bei der Phosphorpentabromidsplaltung acetylierter Cellulose eine wesentliche Stütze.

Wenn man Cellulose als Kette aneinander gereihter Cellobiosekomplexe schreibt:



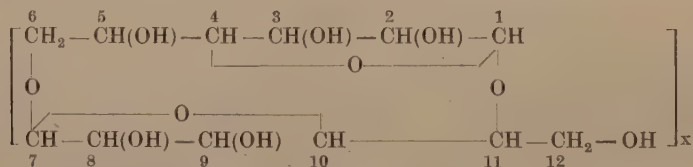
oder wenn man, was ebenfalls vorgeschlagen worden ist, zwei Cellobiosekomplexe cyclisch anordnet:



so wäre das Auftreten von Aceto-1-6-dibromglucose bei der erwähnten Reaktion gleich unmöglich. Denn die β -Stellungen der Glucoseresste wären in den Acetylderivaten acetyliert. — Cellosan bildet sich nach Karrer¹⁾ durch Anhydrierung der Maltose zwischen der OH-Gruppe 1 und 11.

Durch die Isolierung der Aceto-1-6-dibromglucose aus acetylierter Cellulose zieht Karrer den Schluß, daß in der Cellulose eine Maltosegruppierung (evtl. Isomaltosegruppierung) sich vorfindet. — Aceto-1-6-dibromglucose kann sich überhaupt nur dann bilden, wenn in der acetylierten Cellulose Cellobiose und Maltosebindungen abwechseln.

Die Formel der Cellulose läßt sich demnach nach Karrer ohne Berücksichtigung der Konfiguration, wie folgt schreiben:



In dieser Formel ist der Grad der Polymerisation nicht bekannt, aber wahrscheinlich nicht hoch.

Nach Karrer²⁾ ist die Cellulosefaser ein Krystall, dessen Krystallgitterpunkte durch die polymeren Celluloseanhydrid-molekeln besetzt sind. — Die Valenzkräfte, welche den Zusammenhalt dreier polymeren Molekel im Krystall bewirken, sind sehr groß; der Zusammenhalt ist dabei ungewöhnlich fest, wodurch der sog. hochmolekulare Zustand der Cellulose vorgetäuscht wird.

Über die Konstitution der Cellulose³⁾.

¹⁾ P. Karrer u. Alex. P. Smirnoff, *Helv. chim. acta* **5**, 187 [1922].

²⁾ P. Karrer, *Cellulosechemie* **2**, 125 [1921]; *Zeitschr. f. angew. Chemie* **35**, 90 [1922].

³⁾ H. Hibbert, *Journ. of engin. chim.* **13**, 206 [1920]; *Cellulosechemie* **2**, 74, 88 [1921]; — Astrid Cleve v. Euler, *Chem.-Ztg.* I, 977, 998 [1921]; — P. Karrer, *Helv. chim. acta* **4**, 174 [1921].

Über Aufbau der Cellulose¹⁾. Weiteres über die Konstitution der Cellulose²⁾. Kritik der bisherigen Formeln³⁾. Eine Formel für Cellulose und Cellobiose wird vom Dioxanring ausgehend abgeleitet³⁾.

Die Chemie der Cellulose und ihrer Verbindungen vom kolloidalen Standpunkt⁴⁾.

Vorkommen: Sehr viele Bakterien enthalten keine Cellulose. Das Vorkommen von Cellulose wird für *Bacterium xylinum* bestätigt. — Andere Forscher haben auch für *Sarcina ventriculi* das Vorkommen erwiesen⁵⁾. Bei Anwendung der Methode von van Wisselingh⁵⁾ konnte bei Bakterien weder Chitin noch Cellulose nachgewiesen werden. Die Zellwand von *Bact. xylinum* besteht aber aus Cellulose⁶⁾.

<i>Fucus vesiculosus</i> u. <i>F. serratus</i> (von der westfranz. Küste) ⁷⁾	5,51%
<i>Fucus serratus</i> und <i>balticus</i> von Rügen	5,66%
<i>Ascophyllum nodosum</i> , Norwegen	5,79%
<i>Laminaria Cloustonii</i>	3,62%
<i>Laminaria saccharina</i> ⁷⁾	3,28%

Bei den Fucoiden bildet die Cellulose hauptsächlich die dem Lumen nächste

Schicht der Zellwände. — <i>Ascophyllum nodosum</i> enthält	1,7 %
<i>Fucus vesiculosus</i>	1,6 %
<i>Laminaria digitata</i>	5,3 %
<i>Laminaria saccharina</i> ⁸⁾	4,4 %

Aus dem Seetang (*Zostera marina*) läßt sich eine fast weiße völlig ligninfreie Cellulose herstellen, die technisch nitrierbar ist⁹⁾.

In der Trockensubstanz der Steinpilze	7,62%
In der Zellmembran ¹⁰⁾ „ „	57,19%
In <i>Cetraria islandica</i> (ausgelaugt)	18,91%
<i>Cladonia rangiferina</i>	21,55%
<i>Cladonia silvatica</i>	19,48%
<i>Cladonia laxiscula</i>	18,90%
<i>Cladonia alpestris</i> ¹¹⁾	14,05%
Im Rhizom von <i>Phragmites communis</i> Trin. ¹²⁾	32,0 %
In Stengelblättern und Kolbenscheiden	42,5 %
Im Stengel	33,0 %
In den Kolben der Maispflanze ¹³⁾	17,0 %
Krautige Teile von <i>Adonis vernalis</i> im Blütezustand deutschen Ursprungs enthielten lufttrocken ¹⁴⁾	18,65%

¹⁾ Hans Pringsheim, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **27**, 4—10; Chem. Centralbl. **1917**, I, 634.

²⁾ P. Karrer, Helv. chim. acta **3**, 620 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 880. — Kurt Heß, Helv. chim. acta **3**, 866 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 891.

³⁾ Astrid Cleve v. Euler, Chem.-Ztg. **45**, 977—978, 998 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1501.

⁴⁾ Gustavus J. Esselen jr., Chem. metall. eng. **23**, 861—866 [1920]; Chem. Centralbl. **1922**, II, 161.

⁵⁾ C. van Wisselingh, Pharm. Weekblad **53**, 1069—1078, 1102—1107 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 522.

⁶⁾ D. H. Wester, Pharm. Weekblad **53**, 1183—1185 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 522.

⁷⁾ E. Beckmann u. E. Bark, Sitzungsber. d. kgl. pr. Akad. d. Wissensch. Berlin **1916**, 1009—1027; Chem. Centralbl. **1916**, II, 949.

⁸⁾ Harald Kylin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **94**, 337 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 1198.

⁹⁾ K. Rördam, Kong. vet.- og Landbohøjskole Aarskrift **1917**, 107 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 96.

¹⁰⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Phys., physiol. Abt. **1915**, 286—294; Chem. Centralbl. **1916**, II, 940.

¹¹⁾ O. Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **93**, 254—270 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 415.

¹²⁾ Th. Sabalitschka, Archiv d. Pharmazie **259**, 102—110 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1036.

¹³⁾ Stephan Weiser, Landwirtsch. Versuchsstation **81**, 23—34 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 77.

¹⁴⁾ Frederick W. Heyl, Merris C. Hart u. James M. Schmidt, Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, 436—453 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 39.

Im Ragweed-(Ambrosia)-Pollen ¹⁾	12,2 %
In der Trockensubstanz der Früchte von Cicer arietinum L. ²⁾	3,62%
In der Schwertbohne (Canavalia ensiformis) ³⁾	8,59%
In Neottia	14,70%
In Monotropa	14,20%
In Cuscuta	17,88%
In Lathraea	13,11%
In Orobancha ⁴⁾	15,68%
In der Bohne ⁵⁾	3,11%
In der Sojabohne ⁶⁾	3,29%
Im Dolichos multiflorus ⁷⁾	0,43%
Im Spinatpulver Friedenthal ist für 100 Teile Trockensubstanz	9,20%
Im Büchsenpinat ⁸⁾ Reincellulose	11,36%
Spinat, 100 Teile der Trockensubstanz	10,69%
In der proteinfreien Zellmembran ⁹⁾	40,23%
Kopfsalat: 100 Teile der Trockensubstanz	14,13%
In der Zellmembran	43,25%
Brunnenkresse: 100 Teile der Trockensubstanz	5,68%
In der Zellmembran	41,95%
Wirsingkohl: 100 Teile der Trockensubstanz	10,69%
In der Zellmembran	41,76%
Blumenkohl: 100 Teile der Trockensubstanz	14,28%
In der Zellmembran	43,79%
Grünkohl: 100 Teile der Trockensubstanz	10,4 %
In der Zellmembran ⁹⁾	40,22%
Die Zellmembranen des Parenchyms der Kartoffel enthalten für 100 organische Substanz ¹⁰⁾	40,72%
In 100 Teilen Kartoffelschalen	51,87%
In 100 organischer Zellmembran von gelben Rüben	42,42%
In 100 trockenem Meerrettich	11,8 %
In 100 organischer Zellmembran	24,57%
In 100 Zellmembran von Schwarzwurzel ¹⁰⁾	47,03%
Äpfel: In der Trockensubstanz	6,66%
In der Zellmembran ¹¹⁾	56,68%
Äpfelschalen in der Zellmembran	65,02%

	In 100 Teilen der Trockensubstanz Zellmembran	
Birnen:	7,21%	29,61%
Haselnußkerne	2,02%	31,66%

¹⁾ Frederick W. Heyl, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1470—1476 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 40.

²⁾ As. Zlatarow, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel **31**, 180—183 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1154.

³⁾ F. Barnstein, Landwirtschaftl. Versuchsstation **85**, 113—122 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1002.

⁴⁾ Julius Zellner, Monatshefte f. Chemie **35**, 333—374 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 492—494.

⁵⁾ W. Peterson u. Helen Churchill, Journ. of Amer. Chem. Soc. **43**, 1180—1185 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1430.

⁶⁾ J. P. Street u. E. M. Bailey, Journ. of industr. a. engin. chem. **7**, 853 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 1255.

⁷⁾ J. Pieraerts, Bull. de l'Acad. des Chim. de Sucr. et Dist. **31**, 112, **31**, 230—234 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1994; Chem. Centralbl. **1914**, I, 269.

⁸⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Phys., physiol. Abt. **1916**, 132—147; Chem. Centralbl. **1919**, I, 44.

⁹⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Phys., physiol. Abt. **1915**, 219—239; Chem. Centralbl. **1916**, II, 938.

¹⁰⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Phys., physiol. Abt. **1915**, 193—218; Chem. Centralbl. **1916**, II, 937.

¹¹⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Phys., physiol. Abt. **1915**, 240—256; Chem. Centralbl. **1916**, II, 939.

	In 100 Teilen der Trockensubstanz Zellmembran	
Dattelerkerne	49,23%	71,73%
Kaffee	—	45,15%
Apfelsinenschalen	—	52,88%
Nußschalen ¹⁾	36,68%	—
Kohlrüben ²⁾	12,21%	55,07%
Wirsingkohl	13,64%	45,31%
Zellmembran wird ausgezeichnet resorbiert ³⁾ .		
Die Samen von <i>Amaranthus retroflexus</i> L. enthalten Rohfaser ⁴⁾ . .		10,92%
Im Spargel, in Köpfen	7,52%	31,08%
Im Spargel, im Stiel	10,03%	47,76%
Im ganzen Spargel ⁵⁾	9,77%	45,73%
Im Rhabarberstengel	15,12%	55,44%
In der Gurke (3,69% der ganzen Gurke) ⁵⁾ . .	12,74%	55,90%
Kartoffel ⁶⁾	—	40,72%
Kartoffelschalen	51,87%	—
Gelbe Rüben	—	42,42%
Meerrettich	11,08%	44,74%
Schwarzwurzel	—	47,03%
Spinat	10,69%	40,23%
Kopfsalat	14,13%	43,25%
Brunnenkresse	5,68%	41,95%
Wirsingkohl	10,69%	41,76%
Blumenkohl	14,28%	43,79%
Grünkohl	10,4 %	40,22%
Äpfel	6,66%	56,68%
Äpfelschalen	—	65,02%
Birnen	7,21%	29,61%
Haselnußkrone	2,02%	31,66%
Dattelerkerne	49,23%	71,73%
Kaffee	—	45,15%
Apfelsinenschalen	—	52,88%
Nußschalen ⁶⁾	36,68%	—
Erdbeeren	7,16%	29,76%
Äpfel ⁷⁾	4,30%	54,36%
In den Samen von <i>Adansonia digitata</i> L. ⁸⁾ . .	—	22,5 %
Bucheckernkerne enthalten		11,03%
Bucheckernschalen		47,16%
Bucheckern ⁹⁾		23,41%
In den lufttrockenen Samen von <i>Carica Papaya</i> L.		17,0 %
In den Samen von <i>Nephelium longana</i> Camb. ¹⁰⁾ . .		3,6 %
In den Eichelkernen		3,98%
In der Trockensubstanz der Eicheln ⁹⁾		9,92%

¹⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Phys., physiol. Abt. **1915**, 240—256; Chem. Centralbl. **1916** II, 939.

²⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Phys., physiol. Abt. **1916**, 227—236; Chem. Centralbl. **1919**, I, 46.

³⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Phys., physiol. Abt. **1916**, 221—226; Chem. Centralbl. **1919**, I, 46.

⁴⁾ Everhart P. Harding u. Walter A. Egge, Journ. of industr. a. engin. chem. **10**, 529 bis 530 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1044.

⁵⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1916**, 151—158; Chem. Centralbl. **1919**, II, 19.

⁶⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Phys., physiol. Abt. **1915**, 193—256; Chem. Centralbl. **1916**, II, 937—939.

⁷⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. f. Physiol. **1916**, 237—254; Chem. Centralbl. **1919**, I, 47.

⁸⁾ R. G. Pelly, Journ. Soc. Chem. Ind. **32**, 778—779 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1064.

⁹⁾ O. Engels, Landwirtschaftl. Versuchsstation **82**, 93—148 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 730.

¹⁰⁾ David Hooper, Pharm. Journ. [4] **37**, 369 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1313.

Im Wollsaatmehl	17,39%
Im Pansenmischfutter	12,81%
Im Roßkastanienabfall ¹⁾	15,38%
Im Ölkuchen von Samen des <i>Symphonia laevis</i>	32,0 %
<i>Symphonia Louveli</i> ²⁾	27,65%
Die nach der Extraktion des Fettes verbliebenen Mehle der Babassukerne (<i>Attalea funifera</i> Mart.) enthalten	10,6 %
Die der Cohunenüsse (<i>Attalea Cohune</i> Mart.)	16,1 %
Die der Tukannüsse	9,5 %
Die der Paraguaykerne (<i>Acrocomia</i> arten)	11,7 %
Die der Cokeritkerne (<i>Maximiliana regia</i> (Mart.) ³⁾	12,6 %
Moliniaheu enthält an verdaulichen Nährstoffen	17,40%
An entsprechenden Rohnährstoffen ⁴⁾	26,24%
In 100 Teilen der Trockensubstanz waren in Roggenkeimlingen	3,13%
In Weizenkeimlingen	4,71%
In 100 Teilen Zellmembran von Roggenkeimlingen	39,22%
Von Weizenkeimlingen	27,04%
Bezüglich der Verdaulichkeit war der Prozentverlust an Cellulose bei Weizenkeimlingen	100,0 %
Bei Roggenkeimlingen ⁵⁾	47,52%
Roßkastanien enthalten (in zwei Proben)	2,0 % 2,6 %
Eicheln in zwei Proben ⁶⁾	2,2 % 2,28%
In 100 Teilen organischer Substanz der Kleieschalen waren	27,71%
Durch 5% Kali gingen von der Cellulose ⁷⁾ in Lösung	36,4 %
Der Zellmembran der Reiskleie enthielt in 100 g	39,19%
Anona Cherimolia Mill. enthält im Fruchtfleisch	4,08%
In der Schale	15,72%
In den Samen der naturrellen Frucht	26,05%
Im Fruchtfleisch	15,38%
In der Schale	48,309%
In den Samen der Trockensubstanz ⁸⁾	23,82%
Im Ipel, einem Kaffee-Ersatzmittel [<i>Leucaena glauca</i> (Linnaeus)] im Pulver des rohen Samens Rohfaser	22,29%
Im Pulver des gerösteten Samens ⁹⁾	22,18%
Im Erdnußkuchen	9,62%
Im Baumwollsaatkuchen ¹⁰⁾	7,15%
Im Wollsaatmehl: In der wasserfreien Substanz rohe Cellulose	22,96%
Im Maniokamehl, in der wasserfreien Substanz Rohfaser:	2,50%
Im Aekersenfuchen (Trockensubstanz)	14,67%
Im Spargelbeerenschrot (Trockensubstanz) Rohfaser ¹¹⁾	15,09%

¹⁾ A. Morgen, C. Beyer, H. Wagner, H. v. Beeren u. Elsa Ohlmer, Landwirtschaftl. Versuchsstat. **89**, 269—311 [1917]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 123.

²⁾ Alexandre Hébert, Bull. de la Soc. de France **13**, 1039—1042 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 40.

³⁾ G. T. Bray u. F. L. Elliott, The Analyst **41**, 298—302 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 112.

⁴⁾ F. Honecamp u. O. Nolte, Landwirtschaftl. Versuchsstat. **93**, 91—95 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 737.

⁵⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Phys., physiol. Abt. **1916**, 123—131; Chem. Centralbl. **1919**, I, 44.

⁶⁾ Julian L. Baker u. Henry F. E. Hulton, The Analyst **42**, 351—355 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 194.

⁷⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Phys., physiol. Abt. **1915**, 104—119; Chem. Centralbl. **1916**, II, 825.

⁸⁾ Alessandro Cutolo, Staz. sperim. agrar. ital. **48**, 889—898 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 567.

⁹⁾ Harvey C. Brill, The Philippine Journ. of Sc. A. **11**, 101—104 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 266.

¹⁰⁾ Harold T. Cranfield, The Analyst **41**, 336—339 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 334.

¹¹⁾ F. Honecamp, H. Zimmermann u. Blanck, Landwirtschaftl. Versuchsstat. **89**, 409 bis 454 [1917]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 20.

In 100 Teilen trockener bei 60 bzw. 67% Ausmahlung bereiteter Gerstengraupe war die Zellmembran 4,79, 4,26 mit Cellulose 1,33% 1,29%
In 100 Teilen Zellmembran waren 27,76%, resp.¹⁾ 30,28%

Malzkaffee: In 100 Teilen Trockensubstanz sind

	bei Malzkaffee	im Rückstand	in Lösung
Zellmembran.	12,11%	50,00%	3,39%
Davon Cellulose	4,57%	18,98%	1,28%

Im Wollmehl nach Th. v. Fellenberg waren Cellulose + Cutin 0,98%
(davon Cutin 0,07%
Nach König ist in dem Mehle²⁾ 0,59%
In 100 Teilen der Trockensubstanz des Roggenbrotes aus einfach vermahlenem Korn 1,93%
In 100 Teilen Zellmembran 34,40%
Des Roggenbrotes aus feucht vermahlenem Korn³⁾ 2,47%
Des Roggenbrotes aus Roggen mit 65% Ausmahlung 1,36%
In 100 Teilen Zellmembran 43,36%
Des Roggenbrotes mit 65% Ausmahlung und 20% Kartoffelmehl 1,81%
In 100 Teilen Zellmembran 56,21%
Des Roggenbrotes mit 82% Ausmahlung 1,89%
In 100 Teilen Zellmembran 28,25%
Des Roggenbrotes mit 82% Ausmahlung und 20% Kartoffelmehl 3,62%
In 100 Teilen Zellmembran 53,47%

Bezüglich der Verdaulichkeit zeigen die Versuche, daß das Brot durch Kartoffelzusatz bei stärkerer Ausmahlung verschlechtert wird; bei schwächerer Ausmahlung ist ein ungünstiger Einfluß der Kartoffel nicht nachweisbar³⁾.

	frisch	trocken
Roggenbrot (Ausmahlung 94%) ⁴⁾	2,64%	4,43%
Treberbrot (mit 5% Cervesinmehl)	3,24%	5,39%
Treberbrot (mit 10% „	3,91%	6,32%
Cervesinmehl ⁴⁾	21,02%	22,70%
Im Kastanienholz: aus Südostfrankreich		27,07%
Aus Südwestfrankreich		29,95%
Aus Süditalien		27,32%
Aus Korsika		27,05%
Im Quebrachholz aus Gran Chaco ⁵⁾		27,99%
In 100 Teilen der Trockensubstanz des Birkenholzes		33,16%
In 100 Teilen aschefreier Zellmembran ⁶⁾		37,23%
In gesundem Hartholz		58,96%
In halbverwestem Holz		41,66%
In ganz verwestem Hartholz ⁷⁾		8,67%
In alter irischer Eiche ⁸⁾ :		

	Herkunft:	Kerry	Roscommen	Roscommen	Sligo	Annagasan
Cellulose		27,3%	34,4%	37,6%	39,3%	44,4 %
Ein 1000 Jahr altes russisches Eichenholz enthielt im grauen Holz						33,6 %
Im schwarzen Holz						31,0 %

¹⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1916**, 339—350; Chem. Centralbl. **1919**, II, 18.

²⁾ Th. v. Fellenberg, Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hygiene **9**, 277—283 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 685.

³⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1916**, 105—211; Chem. Centralbl. **1919**, I, 45—46.

⁴⁾ R. O. Neumann, Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] **55**, 116 bis 138 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 754.

⁵⁾ Leopold Pollak, Collegium **1914**, 715; Chem. Centralbl. **1915**, I, 224; Collegium **1915**, 457—461; Chem. Centralbl. **1916**, I, 441.

⁶⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1915**, 71—82; Chem. Centralbl. **1916**, II, 824.

⁷⁾ Robert Evstafieff Rose u. Martin William Lisse, Journ. of industr. a. engin. chem. **9**, 284 [1917]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 354.

⁸⁾ P. A. Ellis Richards, The Analyst **41**, 169 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 435 [1916]; The Analyst **41**, 303—304 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 146.

Gewöhnliches englisches Eichenholz enthält ¹⁾	34,6 %
Fichtenholz (<i>Picea excelsa</i>) ²⁾	28,29%
Kiefer (<i>Pinus silvestris</i>)	26,35%
Buche (<i>Fagus silvatica</i>)	22,46%
Birke (<i>Betula verrucosa</i>)	19,56%
Pappel (<i>Populus tremula</i>) ²⁾	18,24%

	Verfahren nach Cross	Pentosanfreie Cellulosen
Fichtenholz (<i>Picea excelsa</i>) ²⁾	63,95%	57,84%
Kiefer (<i>Pinus silvestris</i>)	60,54%	54,25%
Buche (<i>Fagus silvatica</i>)	67,09%	53,46%
Birke (<i>Betula verrucosa</i>)	64,16%	45,30%
Pappel (<i>Populus tremula</i>) ²⁾	62,89%	47,11%

	Cellulose	
	rohe	reine
1. Tannenholz H ³⁾	43,44%	40,62%
2. Tannenholz A	45,95%	44,06%
3. Kiefernholz	44,01%	41,93%
4. Birkenholz H	44,52%	41,85%
5. Birkenholz A	42,50%	39,97%
6. Pappelholz H.	54,71%	47,36%
7. Pappelholz A	56,06%	49,27%
8. Buchenholz	51,93%	45,41%
9. Eschenholz	44,64%	40,24%
10. Weidenholz	49,46%	42,91%
11. Erlenholz	50,69%	43,64%
	pentosanfrei	

In der Aspe ist im Kernholz um 1—1,2% kleinerer Cellulosegehalt als im Splintholz.

Bei der Balsamfichte ist im Rotholz	39,42%
Im schnell gewachsenen	50,35%
Im langsam gewachsenen	52,85%
Im gesunden Aspenholz	58,80%
Im durch den Pilz <i>Fomes igniarius</i> angegriffenen ⁴⁾	42,29%

Die Rohfasern in den sorgfältig gereinigten Blättern von Holunder, Wein, Johannisbeeren und Linde zu verschiedenen Jahreszeiten bezogen, wurden auf die Trockensubstanz bestimmt; die beim Kochen mit Säure bzw. Alkali bleibenden Rückstände sowie die Menge der Substanzen, die sich aus den alkalischen Filtraten durch Säurezusatz abscheiden ließen, ermittelt⁴⁾. Für Holunder, Johannisbeere und Himbeere waren die Werte konstant; der Gehalt an Cellulose ändert sich während des Lebens des Blattes nicht wesentlich. Bei den anderen Blättern konnte eine Beziehung zum Alter des Blattes nicht gefunden werden. Die Mengen der Rückstände, die Fällungen mit Säure schwankten ähnlich⁵⁾.

Darstellung (Bd. II, S. 204; Bd. VIII, S. 54): Besprechung der Verwendung von *Zostera marina* und *Z. nana* für die Fabrikation von Cellulose⁶⁾. Über die Natur des Holzes, des Hanfes und die Verarbeitung auf Zellstoff⁷⁾. Bericht über den Stand der Herstellung von Cellulose aus Holz und Stroh⁸⁾.

¹⁾ P. A. Ellis Richards, *The Analyst* **41**, 169—171 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, II, 435.

²⁾ Carl G. Schwalbe u. Ernst Becker, *Zeitschr. f. angew. Chemie* **32**, 229 [1919].

³⁾ J. König u. E. Becker, *Papierfabr.* **17**, 981—987, 1013—1019; *Chem. Centralbl.* **1919**, IV, 993.

⁴⁾ B. Johnsen u. R. W. Hovey, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **37**, 132—137 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1919**, II, 512.

⁵⁾ A. J. J. Vandevelde, *Bull. de la Soc. chim. Belgique* **29**, 317—321 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 1034.

⁶⁾ A. Puge, *Ind. chim.* **6**, 231—234 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, II, 96.

⁷⁾ B. Rassow u. A. Zschenderlein, *Zeitschr. f. angew. Chemie* **34**, 204 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, IV, 483.

⁸⁾ Camillo Levi, *Giorn. di chim. ind.* **1**, 17 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, IV, 95.

Verfahren zur Herstellung von Cellulose aus Holz oder anderen cellulosehaltigen Materialien¹⁾. Das cellulosehaltige Material wird bei verhältnismäßig niedriger Temperatur²⁾ und hohem Druck mit flüssigen oder gasförmigen Chemikalien derart behandelt, daß der Druck durch Erhitzen und nebenbei durch Einpressen von Gasen oder Flüssigkeiten erzeugt wird. So wird ein Druck auch über 50 Atmosphären und eine sehr gute Wirkung erzielt. Das Produkt, die Zellstofffaser, ist viel weniger angegriffen worden als beim Verfahren bei hoher Temperatur. Die Ablaugen dieses Verfahrens, bei niedriger Temperatur, sind ebenfalls viel besser zu verwerten³⁾.

Ein anderes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die dünnen, oxydierend wirkenden, salpeter- und schwefelsäure- oder salpetersäurehaltigen Washwässer der Nitrierungen zum Aufschließen verwendet und nachher den Zellstoff durch Alkalien von den Lignosen und Inkrusten befreit⁴⁾. Man erhält durch Zusatz von geringen Mengen Essigsäure zu kalkreichen Sulfitlaugen oder essigsauren Kalks, ameisensauren Natrium, Zuckerkalk zu sauren Sulfitlaugen, Mischlaugen, deren Anwendung ohne Nachbehandlung eine von Fremdstoffen freie Cellulose liefert⁵⁾, nach dem Zusatzpatent werden auch noch anorganische Säuren beigegeben⁶⁾. Es werden cellulosehaltige Materialien, insbesondere Holz aller Art, zunächst in bekannter Weise einer Vorbehandlung mit verdünnten Mineralsäuren (Schwefelsäure oder Salzsäure) und verdünnten Alkalien (vorwiegend Ammoniak-) oder mit einem dieser Lösungsmittel allein durch Erhitzen unter wechselndem Druck unterworfen, dann nach dem gewöhnlichen Sulfitverfahren weiter behandelt. Die dabei abfallende Sulfitablauge wird nach vollständiger Neutralisation und genügender Durchlüftung entweder für sich allein oder zweckmäßiger zusammen mit der ersten zucker- oder gummireichen Aufschließungsflüssigkeit oder auch, wenn diese zur Alkoholgewinnung oder zur Gewinnung sonstiger Nebensstoffe gedient hat, mit der rückständigen Flüssigkeit hiervon eingedampft und auf ein Futtermittel verarbeitet⁷⁾. Für die Zellstoffgewinnung aus Holz ist ein Vorbehandeln durch einstündiges Kochen mit etwa 0,1 proz. Natronlauge, mehrstündiges Behandeln mit Chlor ohne Anwendung von Wärme und Nachbehandeln der von der gebildeten Salzsäure befreiten Späne mit 1 proz. Lauge unter Umrühren bei Zimmertemperatur angezeigt⁸⁾. Verfahren zur Herstellung von Cellulose durch Kochen von cellulosehaltigen Rohstoffen mit schwefelfreier Natronlauge, 1. dadurch gekennzeichnet, daß die Kochlauge während des Kochens mit einer die Reduktion befördernden Kontaksubstanz, vorzugsweise Quecksilber in Berührung kommt.— 2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Kochlauge eine Natronlauge verwendet wird, die etwa 60 g Na₂O pro Liter Lauge enthält. 3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Kochlauge eine Lauge verwendet wird, welche Ablauge oder in geeigneter Weise von Lignin befreite Ablauge enthält. — Es genügt dem Kocher in allen 14 Tagen einen Überzug von Quecksilber, durch Füllen mit 1 : 10 000 normaler HgCl₂-Lösung zu geben⁹⁾. Verfahren zum Aufschließen von Holz mit Hilfe von Chlor. Das Chlor gelangt in einem indifferenten Lösungsmittel zur Einwirkung. Nach dem Ausziehen des Produktes mit 2 proz. wässriger Natronlauge erhält man reine Cellulose¹⁰⁾.

Darstellung der Cellulose aus Pflanzenfasern, die unter Druck mit einer schwach alkalischen oder neutralen Lauge behandelt werden, die 1 Teil Alkaliacetat und 2 Teile Alkalisulfit enthält¹¹⁾.

Über die Entharzung von Zellstoffen¹²⁾. Schwalbe und Becker beschreiben die Reini-

¹⁾ Hans Clemm u. R. Willstätter, D. R.P. 304 214, ausgegeben 25. 8. 1919; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 840.

²⁾ E. Müller, D.R.P. 339 303; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 669.

³⁾ A. G. für Zellstoff- und Papierfabrikation, D.R.P. 336 535 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 825.

⁴⁾ A.-G. für Zellstoff- und Papierfabrikation, D.R.P. 337 768 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 825.

⁵⁾ Joseph König, Münster i. W., D.R.P. Kl. 53g, Nr. 284 715 vom 3. 2. 1914 [5. 6. 1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 253.

⁶⁾ P. Waentig u. W. Gierisch, Text. Forsch. **2**, 69 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 544.

⁷⁾ Aktiebolaget Cellulosa, D.R.P. 317 907, Kl. 55b vom 18. Mai 1918, ausg. 30. Dezember 1919; Chem. Centralbl. **1920**, II, 614.

⁸⁾ A. Franz, D.R.P. 323 936, Kl. 55b, ausg. 1920; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 446.

⁹⁾ M. Müller, Engl. Pat. 156 512 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 708.

¹⁰⁾ Sieber, R., Schriften des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker Bd. 9, Berlin 1915; Chem. Centralbl. **1916**, I, 448.

gung von Zellstoffen, die Einwirkung der alkalischen Erden auf deren Inkrusten und auf Hydro- und Oxycellulosen¹⁾).

Verfahren zur Fällung von Cellulose aus Viscose nach Pat. 339 050, dadurch gekennzeichnet, daß man das Salz, vorzugsweise ein Krystallwasser bindendes Salz, z. B. Na_2SO_4 im wasserfreien Zustand der Alkalicellulose vor deren Xanthogenierung zusetzt; 2. dadurch gekennzeichnet, daß eine größere Menge des wasserfreien Salzes zugesetzt wird, als der Löslichkeit des krystallisierten Salzes in der Viscoselösung entspricht²⁾. Man löst 5—10 Teile wasserfreies Natriumsulfat oder 5—20 Teile Natriumchlorid oder Salpeter in 100 Teilen Viscoselösung. Die Lösung wird nach genügender Reifung versponnen. Als Fällbad dient 20 proz. Schwefelsäure³⁾.

Beschreibung der verschiedenen Verfahren; eingehend beschrieben die Anlage der Elettrochimica Pomilio in Neapel, welche außer Pappelholz und lybischem Alfagras hauptsächlich Hanf und Hanfabfälle verarbeitet⁴⁾.

Strohaufschließung. Zusammenfassende, kritische Abhandlung⁵⁾. Verfahren zur Herstellung von Zellstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man Holz, Stroh usw. aufeinanderfolgend mit Basen und Kohlensäure behandelt⁶⁾.

Die Strohaufschließung nach Beckmann hat sich durchaus bewährt⁷⁾. Die Methode gründet sich auf die Beobachtung, daß die Aufschließung des Strohes auch bei gewöhnlicher Temperatur mit Alkalilauge gelingt⁸⁾. Verfahren zur Herstellung eines Futtermittels aus Stroh (z. B. Getreide- oder Früchthenhülsen) durch Aufschließung desselben in zerkleinertem Zustande⁹⁾. Die deutschen Methoden zur Herstellung von Strohkräftfutter, sowie die physiologischen und analytischen Gesichtspunkte werden besprochen¹⁰⁾. Die Aufschließung von Stroh und Holz zur Futtergewinnung. Zusammenfassende Darstellung¹¹⁾. Verfahren zur Darstellung von Strohfutter, darin bestehend, daß die bei bekannten Verfahren benutzte Alkalilauge durch eine Lösung von Schwefelalkali ersetzt wird. — Das Stroh gibt die inkrustierenden Substanzen an die Lauge ab, und es hinterbleibt eine für Fütterung von Tieren geeignete, vorzugsweise aus Cellulose bestehende Masse. Sie kann in feuchtem Zustande direkt verfüttert oder durch Trocknen in haltbare und leichter transportable Form gebracht werden¹²⁾.

Feingepulverte und reine Cellulose oder Hydrocellulose wird in geschlossenem Gefäß unter ständiger Bewegung der Einwirkung von trockenem Chlorgas unterworfen, bis kein Chlor mehr absorbiert wird. Die Einwirkung des Chlors (bei größerem Druck ist die Absorption schneller) muß bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen, um eine oxydierende Wirkung auf die Cellulose zu vermeiden. Feingepulverte Hydrocellulose absorbiert etwa 1—2 Volumen Chlor. Bei Luftzutritt gibt sie das Cl_2 erst nach einem Tage ab. Vor Licht- und Luftzutritt geschützt, wird das Chlor viel länger zurückgehalten¹³⁾.

Der Nährwert des nach dem Lehmannschen Druckverfahren aufgeschlossenen Strohes wird maximal, wenn auf 100 kg Rohstroh ca. 1,5 kg 96 proz. Ätznatron und 200 l Wasser gebraucht werden. Die Einwirkungsdauer ist: 4 Stunden bei 4 Atmosphären¹⁴⁾. Die gelösten

¹⁾ Karl G. Schwalbe u. Ernst Becker, Journ. f. prakt. Chemie **100**, 19 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 96.

²⁾ Deutsche Zellstoff-Textilwerke, G. m. b. H., D.R.P. 342 641, Kl. 29 b vom 30. Okt. 1919, ausgegeben 21. Oktober 1921. Zusatz zu D.R.P. 339 050; Chem. Centralbl. **1922**, II, 48.

³⁾ Deutsche Zellstoff-Textilwerke, G. m. b. H., D.R.P. 339 050; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 669.

⁴⁾ Umberto Pomilio, Chim. et Industr. **6**, 267—275 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1369.

⁵⁾ Honcamp, Landwirtschaftl. Versuchsstation **95**, 69 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 92.

⁶⁾ Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., D.R.P. 331 950 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 820.

⁷⁾ J. Hansen, Mitt. d. D. L. G. **34**, 41; Centralbl. f. agrik. Chemie **49**, 219; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 296.

⁸⁾ Ernst Beckmann, D.R.P. 305 641 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 116.

⁹⁾ Veredelungsges. für Nahrungs- und Futtermittel m. b. H., D.R.P. 335 155 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 909; Zusatz-Patent zu D.R.P. 305 641; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 116.

¹⁰⁾ G. B. van Kempen, Chem. Weekblad **16**, 805—810 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 323.

¹¹⁾ Vgl. auch Ellenberger u. Waentig, Berl. tierärztl. Wochenschr. **33**, 85 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 754ff. — P. Waentig, Prometheus **30**, 233—335 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 323.

¹²⁾ Chemisches Institut der Universität Berlin, D.R.P. 303 963, vom 5. Januar 1917; ausgegeben 30. Juni 1919; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 422.

¹³⁾ Cellulose et Papiers, Société de Recherches et d'Applications, Franz. Pat. 525 594 vom 5. Oktober 1920, ausgegeben 24. September 1921; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1342.

¹⁴⁾ J. Weiser u. A. Zaitscheck, Landwirtschaftl. Versuchsstation **97**, 57 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 54.

Strohstoffe werden, ohne Entfernung der Lauge vom aufgeschlossenen Stroh, ausgefällt, hierauf die gesamte Masse von Salzen befreit und das so erhaltene Produkt als Futtermittel verwendet¹⁾. Getreidestroh liefert bei zweistündigem Erhitzen mit 10proz. Schwefelsäure auf 130° ca. 60% Cellulose, neben 32% Zucker²⁾.

Bestimmung: Eine einfache Änderung in der Filtrationsmethode ermöglicht es, eine Rohfaserbestimmung nach dem Weenderverfahren statt in 2–3 Tagen, in 5–6 Stunden auszuführen. Man bedient sich statt der gewöhnlichen Papierfilter, Hülsen, wie sie zur Fettextraktion benutzt werden, und zwar in der Größe, daß sie die ganze Flüssigkeit auf einmal fassen. — Nach dem ersten Durchfließen sind die Filterporen, wie bei einem gewöhnlichen Filter, verstopft. Deshalb wird das Waschwasser nicht in die Hülse gegossen, sondern die Hülse wird langsam bis zum Rand in ein Becherglas mit destilliertem Wasser getaucht. Das von außen eindringende Wasser legt die verstopften Poren frei. — Hebt man die Hülse aus dem Becher heraus, so fließt die Waschflüssigkeit ebenso rasch wie beim ersten Male ab³⁾. Pickel schlägt bei Rohfaserbestimmungen einen Apparat vor⁴⁾. Zweck des Apparates ist, das Verdunsten und Schäumen der siedenden Flüssigkeit zu verhindern. Er besteht aus einem Rückflußkühler aus Kupfer oder Zink, dessen unterer aufgebauchter Teil mittels eines Ringes auf dem Becherglase, in dem das Kochen stattfindet, aufliegt. Nach oben verzüngt sich der Kühler trichterförmig. Der Zu- und Abfluß des Wassers findet durch den nach oben gewendeten engen Hals des Kühlers statt⁵⁾.

Howell D. Spears beschreibt einen praktischen Apparat zur Rohfaserbestimmung. Der Kochapparat besteht aus zwei hohen Bechergläsern in Verbindung mit einem speziellen Kühler. Das Heraufkriechen von Substanz an den Becherglaswänden wird durch Zugabe von 5 Tropfen Amylalkohol verhindert⁶⁾. Zur Rohfaserbestimmung in Mehlprodukten arbeitete W. Huggenberg⁶⁾ ein Verfahren aus, welches ebenso genau wie dasjenige von König⁷⁾, aber weniger kostspielig ist⁸⁾. H. Kalning gibt einige Abänderungsvorschläge zur Rohfaserbestimmung an. (Benutzung einer Saugvorrichtung, wiederholte Neutralisation statt langdauernden Auswaschens zur Entfernung überschüssiger Säure, bzw. Lauge.) Dadurch wäre das alte Weender-Verfahren wesentlich verkürzt. Innerhalb 3–5 Stunden hat man die ausgewaschene Rohfaser auf dem Filter⁹⁾. Der Rohfasergehalt der Futtermittel wird im allgemeinen durch Kochen des zerkleinerten Futtermittels in Porzellanschalen, die durch einen blauen Ring auf 200 cem geeicht sind, mit 1,25proz. Schwefelsäure und Kalilauge ausgeführt. O. Nolte weist nach, daß die Eichung der Porzellanschalen sehr ungenau ist. Eine ganz einwandfreie Methode gibt es noch nicht¹⁰⁾. Eine Rohfaserbestimmungsmethode, die sich besonders zur Bestimmung der Rohfaser in den Getreidearten und in rohfaserreichen Abfällen, in Kleie, Rückständen der Stärkegewinnung u. dgl. sich eignet, hat Stiegler¹¹⁾ veröffentlicht. Rohfaserbestimmung in feinpulverigen Substanzen¹²⁾. Die Feinheit der Mahlung ist nur bei harten Stoffen von Einfluß auf die Ausbeute. Entfettung vor dem Kochen ist gleichgültig. Nach dem Kochen mit Säure bzw. Lauge wird die Schale mit kaltem Wasser gefüllt, absetzen gelassen und die Flüssigkeit vorsichtig bis auf 100–150 mittels eines, mit Seidengaze bespannten, Trichters abgesaugt. Das Verfahren wird wiederholt, weiter gekocht, und filtriert. Die Re-

¹⁾ Veredelungsgesellschaft f. Nahrungs- u. Futtermittel m. b. H., D.R.P. 324 648, Kl. 539g, 1920; Zusatzpat. zu Nr. 305 641; Chem. Centralbl. 1920, IV, 512.

²⁾ F. Scurti u. G. Drogoul, Staz. sperim. agrar. ital. 52, 490–496 [1919]; Chem. Centralbl. 1921, II, 905.

³⁾ R. Fanto u. W. Nikolitsch, Zeitschr. f. analyt. Chemie 54, 73 [1915].

⁴⁾ J. M. Pickel, Journ. of industr. a. engin. chem. 8, 366–367 [1916]; Chem. Centralbl. 1918, I, 406.

⁵⁾ Howell D. Spears, Journ. of industr. a. engin. chem. 11, 140–141 [1919]; Chem. Centralbl. 1919, IV, 749.

⁶⁾ W. Huggenberg, Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hygiene 7, 297–302 [1916]; Chem. Centralbl. 1916, II, 956.

⁷⁾ König, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel 6, 769 [1903]; Chem. Centralbl. 1903, II, 1147.

⁸⁾ Heiduschka u. Heinrich, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel 30, 226 [1915]; Chem. Centralbl. 1915, II, 1156.

⁹⁾ H. Kalning, Zeitschr. f. d. ges. Getreidewesen 11, 21–23 [1919]; Chem. Centralbl. 1919, IV, 749.

¹⁰⁾ O. Nolte, Landwirtschaftl. Versuchsstation 96, 325 [1920]; Chem. Centralbl. 1920, IV, 652.

¹¹⁾ Hanns Stiegler, Journ. f. Landwirtsch. 61, 399 [1913]; Chem. Centralbl. 1914, II, 2016.

¹²⁾ Walther Löb, Biochem. Zeitschr. 60, 286 [1914]; Chem. Centralbl. 1914, II, 1496.

sultate stimmen mit denjenigen der alten Methode überein¹⁾. Bestimmung in präpariertem Senf²⁾. 8 g werden mit 100 ccm siedendem Wasser bis zur feinen Verteilung geschüttelt, sofort durch einen Büchnerschen Trichter filtriert, der Rückstand mit Alkohol, dann mit Äther bis zur Farblosigkeit des Lösungsmittels ausgewaschen. Nach dem Abspülen mit 200 ccm siedender 1,25 proz. Schwefelsäure in ein Becherglas wird die Bestimmung wie üblich zu Ende geführt³⁾.

Apparat zum Veraschen der Rohfaser: Eine Asbestmuffel oder Kammer, in der der Tiegel mittels Bunsenbrenners erhitzt wird⁴⁾.

Bei der Bestimmung des Cellulosegehaltes von Weizen- und Roggenstroh, mittels Chlorierung, fanden Heuser und Sieber⁴⁾ sowie Heuser und Haug⁵⁾, daß die sich bildende Salzsäuremenge größer ist, als es der aufgenommenen Menge Cl entspricht. Beim Stroh traten schon am Anfang 28—29% Salzsäure auf, diese Salzsäureentwicklung schwächt sich allmählich und ist nur in geringem Maße der zwischen Chlor und Pentosan eintretenden Reaktion zuzuschreiben, wo die Salzsäure bei einstündiger Chlorierung 9% beträgt. Bei reiner Xylanchlorierung wächst die Salzsäureproduktion.

Die Bestimmung der Chlorverbrauchszahl von Zellstoffen muß, um sie von der Alkalinität der Chlorkalklösungen unabhängig zu machen, bei bestimmter Alkalinität der Reaktionsflüssigkeit und bei stets gleichbleibender Temperatur ausgeführt werden⁶⁾.

Die Methode von Cross und Bevan wird in der Ausführungsform von Sieber und Walter empfohlen⁷⁾ nebst einer Vorbehandlung mit Glycerinessigsäure, die auf Pentosane und Hexosane bei 135° lösend einwirkt⁸⁾. Die neue Methode liefert um 2—4% niedrigere Werte als die alte ohne die Glycerin-Essigsäurebehandlung. Das fein gesiebte, lufttrockene Sägemehl wird auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde mit Alkohol ausgezogen, gewaschen und getrocknet. Hierauf wird es im Ölbad mit 75 ccm Glycerin-Essigsäuregemisch auf 135° 4 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Nachher kommt das Material in einen Goochtiegel, dann wird es ausgewaschen und chloriert. Nach 20 Minuten wird es mit kalter verdünnter schwefliger Säurelösung gewaschen. Hierauf kommt der Tiegel in Natriumsulfitlösung und wird $\frac{1}{4}$ Stunde im Wasserbade erhitzt. Nach dem Auswaschen an der Saugpumpe wird dreimal wiederholt chloriert, jedoch zweimal 15, zuletzt 10 Minuten lang. — Nach der letzten Behandlung mit Natriumsulfit wird gewaschen und bei 105° 4 Stunden lang bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die Berechnung erfolgt auf Trockenholzsubstanz. Der Wassergehalt wird vorher in einer besonderen Probe bestimmt⁹⁾. Zur Bestimmung der ligninfreien Cellulose ist das Huggenbergsche¹⁰⁾ Verfahren — nach welchem die Lignine durch verdünnte Salzsäure zu Körpern oxydiert werden, die in Alkalien leicht löslich sind — bei Kakao und Schokolade nicht geeignet. Hier eignet sich die Methode von Fellenberg¹¹⁾. Über die Bestimmung der Cellulose in den Mehlen mit Rücksicht auf den Nachweis des Grades der Beutelung hat Lindet⁷⁾ veröffentlicht¹²⁾.

Eine Vereinfachung der Methode von Dmochowski und Tollens. Das Erhitzen der erforderlichen Flüssigkeiten wurde stets in derselben Wattenbergschen Schale von 200 ccm

¹⁾ Otto Nolte, Zeitschr. f. analyt. Chemie **58**, 392—397 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 383.

²⁾ M. C. Albrecht, Journ. of industr. a. engin. chem. **12**, 1175—1176 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 515.

³⁾ J. M. Pickel, Journ. of industr. a. engin. chem. **8**, 367 [1916]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 406.

⁴⁾ E. Heuser u. R. Sieber, Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, 801 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1035.

⁵⁾ E. Heuser u. Alfons Haug, Zeitschr. f. angew. Chemie **31**, 99—100 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 486.

⁶⁾ Rudolf Sieber, Zellstoff u. Papier **1**, 181—184 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, II, 100.

⁷⁾ Sieber u. Walter, Papierfabr. **11**, 1179 [1912].

⁸⁾ Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **31**, 50—57 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 25.

⁹⁾ Bj. Johnsen u. R. W. Hovey, Journ. Soc. Chem. Ind. **37**, 132—137 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 512.

¹⁰⁾ Huggenberg, Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hygiene **7**, 297 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 956.

¹¹⁾ Fellenberg, Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hyg. **8**, 1 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1154. — Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hyg. **9**, 277—283 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 685. — Th. v. Fellenberg u. Schuppli, Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hygiene **9**, 149 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 674.

¹²⁾ L. Lindet, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **15**, 384 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 2069.

Inhalt ausgeführt¹⁾. Die Flüssigkeiten werden mittels eines umgekehrt eingetauchten, mit Leinen oder gehärtetem Filtrierpapier bedeckten Trichters, dessen große Öffnung mit einer angeschmolzenen, fein durchlöchernten Platte bedeckt ist, abgezogen. Zuletzt wurden die mit HNO_3 usw. behandelten Cellulosen im Goochtiiegel gesammelt, getrocknet, gewogen, dann verascht und wieder gewogen. Die Differenz gab die Cellulose an. Die Methode wurde an einer Anzahl Substanzen geprüft und mit dem Verfahren von Cross und Bevan und dem Verfahren von König verglichen. Das Verfahren von Cross und Bevan lieferte die höchsten Zahlen¹⁾. Ein Holzschnitt wird oberflächlich geschabt. 3 g des bei 100° getrockneten Abgeschabten werden $\frac{1}{2}$ Stunde mit 1proz. Natronlauge gekocht und nach dem Auswaschen und Abpressen 1 Stunde lang mit Chlorgas behandelt. — Nach dem Auswaschen wird 5 Minuten mit 2proz. Natriumsulfitlösung, enthaltend 0,2% Natriumhydroxyl, gekocht. — Die Faser wird gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Methode dient als chemische Wertbestimmung bei der Beurteilung der Zellstoffausbeute aus Holz²⁾. Im Holz durch Behandlung mit einer bestimmten Sulfitkochsäure³⁾. Schweflige Säure scheint die allein anwendbare Säure zur Trennung und quantitativen Bestimmung von Cellulose und Hemicellulose zu sein, weil in jedem anderen Falle Lignin frei würde, wobei es in eine in Sulfit unlösliche Modifikation überginge. Die Lösung des Lignins in Sulfit folgt denselben Gesetzen wie die Inversion des Zuckers; die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Wasserstoffionenkonzentration beeinflusst³⁾. Bei der Johnsen'schen Methode mit vorhergehender Hydrolyse fallen die Ausbeuten an α -Cellulose und Gesamtcellulose zu niedrig aus⁴⁾.

Zurückweisung von Angriffen von Mahood⁵⁾ und Dore⁶⁾ gegen die Methode⁷⁾ von Johnsen. Letztere kann nicht als Standardmethode empfohlen werden⁸⁾. Alle hydrolytischen Verfahren ergaben eine Verminderung der Gesamtausbeute an Totalcellulose. Das Verhältnis Totalcellulose: α -Cellulose bleibt hierbei konstant. Die Hemicellulosen werden durch die Chlorierung hydrolysiert und gelatiniert⁹⁾. Bei der α -Cellulosebestimmung in Holzzellstoffen werden vorwiegend Pentosanbestandteile ausgelöst. Der zurückbleibende Zellstoff ist jedoch nicht völlig beständig gegen wiederholte Behandlung mit starker Natronlauge, er enthält eine gewisse Menge hydrolysierten, leichter angreifbaren Zellstoffs⁹⁾.

Ermittlung der Höhe des Aufschließungsgrades von Kraftstroh¹⁰⁾. Es ist nicht möglich, einer der geprüften Methoden (Phloroglucin-Weender-gravimetrisches, maßanalytisches Verfahren, Chlorkalkmethode), den Vorzug zu geben. Zur Beurteilung der Veränderung des Strohes durch die Behandlung mit Natronlauge ist das Rohmaterial heranzuziehen¹⁰⁾. Bestimmung der Cellulose in Kautschuk¹¹⁾.

Über eine Bestimmungsweise der Kupferzahl¹²⁾. Hågglund ersetzt die bei der Kupferzahlbestimmung von Schwalbe angewandte Elektrolyse durch eine maßanalytische Bestimmung, indem nach Bertrand das Kupferoxydul in Ferrisulfatschwefelsäure gelöst und das gebildete Ferrosulfat mit Kaliumpermanganat titriert wird. Zur Durchführung der neuen Ausführungsform der Kupferzahlbestimmung werden 4 g fein zerriebener Zellstoff mit 200 ccm Wasser angerührt und zum Kochen erhitzt, dann 100 ccm siedende Fehlingsche Lösung hinzugefügt und 15 Minuten lang gekocht. Der Faserbrei wird in einem Neubauerschen Platintiegel von der Lösung durch Filtrieren getrennt und mehrmals mit heißem Wasser gewaschen.

¹⁾ Venkata Rao u. B. Tollens, Journ. f. Landwirtsch. **61**, 237—244 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 903.

²⁾ M. L. Griffin, Journ. of industr. a. engin. chem. **6**, 560 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 513.

³⁾ Peter Klason, Svensk kem. Tidskr. **33**, 141—150 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1112.

⁴⁾ W. H. Dore, Journ. of industr. a. engin. chem. **13**, 362 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 483.

⁵⁾ Mahood, Journ. of industr. a. engin. chem. **12**, 873 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 234.

⁶⁾ W. H. Dore, Journ. of industr. a. engin. chem. **12**, 264 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 57.

⁷⁾ B. Johnsen, Journ. of industr. a. engin. chem. **13**, 358 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 483.

⁸⁾ S. A. Mahood, Journ. of industr. a. engin. chem. **13**, 360 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 483.

⁹⁾ C. G. Schwalbe u. E. Becker, Zellstoff u. Papier **1**, 93 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 721.

¹⁰⁾ v. Wissel, Landwirtsch. Versuchsstation **96**, 263 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 652.

¹¹⁾ G. H. Hillen, Gummi-Ztg. **30**, 670 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 606.

¹²⁾ Erik Hågglund, Papierfabr. **17**, 301—305; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 296.

Man kann aber auch ein doppeltes Filter, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von aufgeschlämmtem Kieselgur, verwenden. Nach dem Auswaschen mit heißem Wasser wird der kupferoxydhaltige Zellstoff mit 100 cem kalter Ferrisulfatschwefelsäurelösung behandelt. Die Lösung enthält 50 g Ferrisulfat und 200 g Schwefelsäure im Liter. Die Eisenlösung darf Permanganat nicht reduzieren, andernfalls muß Permanganat bis zum Auftreten des Farbumschlages zugefügt werden. Das Kupferoxydul verändert die Farbe von Rot in Schwarzbraun und liefert dann eine hellgrüne Lösung. Nach erfolgter Lösung wird der Faserbrei mit kaltem destilliertem Wasser mehrmals gewaschen, dann abgesaugt. Die Lösung wird im Filtrierkolben mit $\frac{1}{10}$ n-Permanganat direkt titriert. Der Farbumschlag von Grün in Rosa ist scharf. Die Bestimmung nimmt nur etwa eine Stunde in Anspruch. Bei der kritischen Prüfung der Methoden zur Beurteilung der Qualität von Zellstoffen wurde die Kupfersulfatmethode von Herzog-Schwalbe-Bernheimer auf eine Reihe von Mitscherlich'schen Zellstoffen angewendet, aber es gab zwischen der Bleichfähigkeit und der Kupfersulfatzahl gar keine Übereinstimmung¹⁾. Eine beschleunigte Methode zur Bestimmung der reduzierenden Eigenschaften von Cellulosekörpern²⁾. Die Schwalbesche Kupferzahlbestimmung ist zeitraubend und ungenau. Es wird empfohlen das Kupferoxydul in saurer Eisenoxydsalzlösung zu lösen, wobei es eine äquivalente Menge Eisen reduziert. Das gebildete Eisenoxydul wird mit Permanganat titriert. Will man die Oxycellulose nicht in Berührung mit kaustischem Alkali bringen, so kann man ihre reduzierende Wirkung auf Kupferoxydulrhodanat zur Bestimmung ausnützen. Beim Kochen mit dem Rhodanat muß Natriumcarbonat zugegen sein. Das Kupferoxydulrhodanat wird dann ebenfalls mit Eisenoxydulsalz bestimmt³⁾.

Werden die wässerigen Auszüge von Zellstoffen ohne Zuhilfenahme von Iodeosin als Indicator titriert, so beobachtet man einen deutlichen Verbrauch an Säure. Die Säure verbrauchenden, auf der Faser befindlichen Stoffe stammen offenbar aus dem bei der Wäsche der Faserstoffe angewendeten Wasser. Die Zellstoffasern vermögen aus dem Wasser basisch reagierende Stoffe aufzunehmen und in sich aufzuspeichern. Durch destilliertes Wasser lassen sie sich nur sehr allmählich wieder ausziehen⁴⁾.

Zur Unterscheidung von Viscose und Kupferseide⁵⁾. Bei der ultramikroskopischen Prüfung zeigt Kupferseide querlaufende Netzmaschen, Viscoseseide längsgestreckte Maschen.

Physiologische Eigenschaften: Ein vollgültiger Beweis für die semipermeablen Eigenschaften von Cellulosemembranen ist noch nicht erbracht; jedoch ist die Wahrscheinlichkeit dafür groß⁶⁾. Über den biologischen Abbau der Cellulose⁶⁾. Cellulosehaltige Materialien werden der Einwirkung celluloselösender Bakterien ausgesetzt. Der erhaltene Schleim wird mit gespanntem Dampf, Alkalien, Säuren oder durch Fermentwirkung weiter zu vergärbaren Kohlenhydraten abgebaut⁷⁾.

Im Verdauungsschlauche der Herbivoren, insbesondere im Vormagen der Wiederkäuer, wurden verschiedene Bakterienarten gefunden, die sowohl in Reinkulturen als in Symbiose mit anderen Bakterienarten Cellulose angreifen bzw. lösen. Bei Reinzüchtung der Bakterien nahm die Cellulose lösende Kraft ab. Es wurde ein zur Gruppe der Aspergillen gehörender und Cellulose rasch zersetzender Mikroorganismus gefunden. Besondere Stickstoffquelle hat er nicht nötig, gedeiht aber nur in Gegenwart stickstoffhaltiger Körper gut. In NH_3 haltiger Flüssigkeit greift er Cellulose lebhaft, in salpeterhaltiger weniger an. Auch in Gemeinschaft mit anderen Mikroorganismen wirkt er auf Cellulose ein. Er wurde im Pansen- und Haubenhalt der Wiederkäuer, weniger in deren Labmageninhalt, in den Faeces der Menschen, im Erdboden, im Käse gefunden. Der Einwirkung der Salzsäure widersteht er, jedoch ist seine Wirkung auf Cellulose in Gegenwart derselben herabgesetzt. Als sehr gute Cellulosequelle für

¹⁾ Erik Hågglund, Papierfabr. **17**, 301—305; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 841.

²⁾ E. Knecht u. L. Thompson, Journ. Soc. Dyers. Colourists **36**, 255 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 734.

³⁾ Walter Quist, Papierfabrikant **17**, 818 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 841.

⁴⁾ A. Herzog, Textil-Forschung **3**, 1 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 288.

⁵⁾ August Rippel, Berichte d. Deutsch. bot. Gesellschaft **36**, 202—218 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 541.

⁶⁾ August Rippel, Angew. Botanik **1**, 78 [1919]; Chem. Centralbl. I, 740; Angew. Botanik **2**, 222 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 595; — Hans Pringsheim, Angew. Botanik **2**, 217 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 595.

⁷⁾ Kuno Peche (Wien), D. R. P. Kl. 6b Nr. 292 586, ausgegeben 19. Juni 1916; Chem. Centralbl. **1916**, II, 205.

den Pilz erwies sich Alkohol. Auch das freie Ferment dieses Pilzes löst Cellulose¹⁾. Es wurde nicht bewiesen, daß Angehörige der normalen Darmflora die Verdauung von Cellulose im Pansen des Rindes genügend bewirken könnten. *Bacillus megatherium*, *B. Ellenbachensis*, *B. butyricus*, *B. mycoides*, *B. mesentericus vulgatus*, *Bacterium fluorescens* — sämtlich Kulturen aus dem Rinderpansen — haben zwar die Fähigkeit Cellulose anzugreifen, doch verlor sich diese Fähigkeit bei den Überimpfungen. Von größter Bedeutung ist die im Reagensglas unmöglich herstellbare Zusammenstellung des Nährbodens. Man kann auch an die Mitwirkung von Protozoen denken²⁾. W. Klein hat die Cellulosegärung im Pansen des Ochsen und ihre Bedeutung im Stoffwechsel untersucht³⁾. Die Cellulosegärung im Pansen der Ochsen wurde von Krogh und Schmit-Jensen studiert⁴⁾.

Die Celluloseverdauung wird von Angehörigen der normalen Magendarmflora bewirkt, und die speziell Cellulose vergärenden Lebewesen sind zweifellos, wenigstens zum Teil, identisch mit den bekannten Angehörigen der Magendarmflora der Pflanzenfresser. — Außer diesen können aber noch andere, bisher nicht bekannte, Mikroorganismen dabei beteiligt sein, von denen ein Schimmelpilz, als *Aspergillus cellulosae* bezeichnet, isoliert wurde⁵⁾. Die quantitative Zusammensetzung der Stoffwechselprodukte bei der anaeroben thermophilen Cellulosezerersetzung wurde ermittelt. Neben Wasserstoff und Kohlensäure wurden ausschließlich Essigsäure und Ameisensäure gebildet; bei der Vergärung unter niederen Temperaturen bildet sich als Hauptprodukt Buttersäure. Aus 3 g Cellulose bildet sich bei der thermophilen Gärung 0,2125 g Ameisensäure, 1,15 g Essigsäure, eine geringe Menge Milchsäure, das übrige war vergast worden⁶⁾. Die Essigsäure und ähnliche Fettsäuren wurden durch Vergärung von Stroh, Sulfitbrei usw. mit Organismen hergestellt, welche im Dünger, Teichschlamm usw. enthalten sind. Die Gärung wird unter Lüftung der Masse und unter Zusatz von Neutralisationsmitteln, Nährstoffe ausgeführt. Bei diesem Verfahren wird nun die Zufuhr der Luft entweder in dem Maße beschränkt, daß nur Essigsäure entsteht oder so verstärkt, daß als Hauptprodukt Alkohol erhalten wird⁷⁾. Wird von *Zoogloea ramigera* (Itzigsohn) schwach angegriffen; freier Stickstoff wird nicht assimiliert⁸⁾. Wird durch pentosezersetzende Bakterien nicht vergoren⁹⁾. *Aspergillus cellulosae* greift rasch und deutlich Cellulose an¹⁰⁾. Einzelne Arten von Actinomyceten vermögen Cellulose erheblich zu zersetzen¹¹⁾. Die Ausnutzung im Organismus des Menschen war von 100 Teilen im Mittel (bei Gerstenbrot) aus Cellulose der Zellmembran 53,10%¹²⁾. Die Verdaulichkeit von Spinatpulver Friedenthal und Büchsenpinat ist bei Kindern verschieden. Die Cellulose bleibt schwer verdaulich¹³⁾. Von 100 Teilen Zellmembran der Kohlrüben gingen bei der menschlichen Verdauung 17,4% Cellulose verloren¹⁴⁾. Es gingen in Verlust bei der Verdauung von Erdbeeren von 100 Teilen Cellulose 46,24%¹⁵⁾. Versuche über die Verdauung von

¹⁾ W. Ellenberger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **96**, 236—254 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1083.

²⁾ Anna Hopffe, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. [I] **83**, 374—386 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 830.

³⁾ W. Klein, Biochem. Zeitschr. **117**, 67 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 556.

⁴⁾ August Krogh u. Hans Olaf Schmit-Jensen, Biochem. Journ. **14**, 686—696 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 1048.

⁵⁾ Anna Hopffe, Textilforschung **1**, 100 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 179.

⁶⁾ Hans Pringsheim, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. **38**, II. Abt., 513—516 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 2055.

⁷⁾ Power Gas Corporation u. H. Langwell, Engl. Pat. 161 294; Zusatzpat. zu Engl. Pat. 134 265; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 278.

⁸⁾ Max Bloch, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt. **48**, 44 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 226.

⁹⁾ E. B. Fred, W. H. Peterson u. Andrey Davenport, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 175 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 670.

¹⁰⁾ Anna Hopffe, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt., **83**, 531 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 92.

¹¹⁾ A. Kramsky, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt., **41**, 649—688 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 443.

¹²⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol. [Waldeyer-Rubner], physiol. Abt. **1916**, 339—350; Chem. Centralbl. **1919**, II, 18.

¹³⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1916**, 132—147; Chem. Centralbl. **1919**, I, 44.

¹⁴⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1916**, 227—236; Chem. Centralbl. **1919**, I, 46.

¹⁵⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Phys. **1916**, 237—254 [1916]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 47.

Rohfaser in einem aufgeschlossenen Stroh ergaben am Hund im Gegensatz zum Pflanzenfresser ein negatives Resultat. Die Ausnutzung der Rohfaser des getrockneten Strohstoffs wurde in der Weise ausgeführt, daß man dem Versuchstier eine bekannte Menge Strohstoff mit bekanntem Gehalt an Rohfaser mit einem sehr rohfaserarmen Beifutter verfütterte und in dem mit diesem Futter abgeschiedenen Kot den eingetretenen Verlust an Rohfaser ermittelte. — Eine Ausnutzung der verfütterten Rohfaser war nicht oder nur in sehr geringem Maße (59%) festzustellen. — Bei Verfütterung von Rohfaser in Form von Naturtrockenstroh ergab sich eine Verwertung von etwas mehr als 10%. Wahrscheinlich sind im Naturstroh noch leichter lösliche Bestandteile enthalten, die bei der chemischen Behandlung des aufgeschlossenen Strohes entfernt werden¹⁾. Schweine (omnivore Tiere) vermögen zwar reine, von inkrustierenden Stoffen befreite Rohfaser aufzulösen, diese Fähigkeit nimmt aber in dem Umfange ab, in dem die Rohfaser verhärtet. Hinsichtlich der Rohfaserverdauung sind die Wiederkäuer den Schweinen überlegen²⁾. Fütterungsversuche mit Seetangen (*Fucus*-, *Ascophyllum*- und *Laminaria*-Arten) führten zu keinem einheitlichen Resultat. Die stickstofffreien Extraktstoffe wurden bis 18–47% verdaut. In einer Probe war die Rohfaser knapp bis 4% verdaut³⁾. Der Verdaulichkeitskoeffizient von Wiesenheu und Kiefernadeln ist für Rohfaser 52,3 bzw. 25,7. Die Kiefernadeln sind als Futtermittel nicht verwendbar⁴⁾.

Der Futterwert von Cellulose liegt zwischen demjenigen von Heu und Hafer; über 80% sind verdaulich. Cellulose darf höchstens die Hälfte anderer, insbesondere eiweißreicher Futtermittel ausmachen⁵⁾. 100 kg Holzzellstoff enthalten 85 Futtereinheiten. Pro Tag und Tier kann bis 4 kg angewendet werden. Es wird eingeweicht in Wasser, zerkleinert und mit eiweißreichem Futter gemischt verabreicht⁶⁾. Mit Ätzkalk aufgeschlossenes Stroh — Kalkstroh — wird von Pferden besser ausgenutzt als Naturstroh oder mit Salzsäuredämpfen aufgeschlossenes Stroh. Die Trockensubstanz enthält 46,86–60,84% Rohfaser. Die Rohfaser des Kalkstrohes wurde von den Pferden im Mittel zu 77% ausgenutzt. Kleine Mengen werden besser ausgenutzt als große. — Menge und Nährstoffgehalt des Grundfutters sind ebenfalls von Einfluß⁷⁾.

Fütterungsversuche mit trockenem Natronzellstoff⁸⁾. Es wurden verdaut:

a) Aus Fichte 87,89 an Rohfaser, 68,94 an stickstofffreien Extraktstoffen;

b) aus Kiefer 83,87 „ „ 26,68 „ „ „ „

Von 100 g Zellstoff wurden verdaut:

a) Aus Fichte 62,71 an Rohfaser, 13,22 an stickstofffreien Extraktstoffen;

b) aus Kiefer 65,14 „ „ 3,74 „ „ „ „⁸⁾.

Tierversuche mit Sulfitzellstoff zeigten eine Ausnutzung der Rohfaser von etwa 80%; das Versuchstier litt aber an einer erheblichen Nierenreizung. Im Januar 1916 wurde ein gleiches Futter ohne Auftreten solcher störenden Nebenerscheinungen verfüttert. In gleicher Weise aufgeschlossenes Holzmehl vermag das Stroh und einen kleinen Teil des Heues zu ersetzen⁹⁾. Herstellung von Nahrungsmitteln aus cellulosehaltigen Pflanzenteilen, durch Aufschließen mit Ätzalkalien usw. dadurch gekennzeichnet, daß dem aufgeschlossenen Cellulosematerial zwecks Neutralisation der Alkalien einer milchsäuren Gärung unterworfenen Vegetabilien oder stärkemehlhaltige Stoffe oder deren Saft zugesetzt werden¹⁰⁾. Das Aufschließen von Stroh führt auch ohne Druck zu einem Futtermittel, das einen Stärkewert von 45–75 kg für 100 kg trockenes, aufgeschlossenes Stroh besitzt. Die Verdaulichkeit und der Nährwert hängt von

¹⁾ P. Waentig, Zeitschr. f. physiol. Chemie **107**, 225 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 94.

²⁾ G. Fingerling, E. Bretsch, A. Lösche u. G. Arndt, Landwirtschaftl. Versuchsstation **83**, 181–210 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2119.

³⁾ E. Beckmann u. E. Bark, Sitzungsber. kgl. pr. Akad. d. Wissensch. Berlin **1916**, 1009 bis 1027; Chem. Centralbl. **1916**, II, 949.

⁴⁾ A. Stutzer u. W. Haupt, Landwirtschaftl. Jahrb. **48**, 571–585 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 115.

⁵⁾ A. Ramen, Nord. Mejeri-Tidng; Molkerei-Ztg. **28**, 220 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1074.

⁶⁾ Alf. Larson, Papierfabr. **16**, 675–677; [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 106.

⁷⁾ W. Ellenberger u. P. Waentig, Berl. tierärztl. Wochenschr. **1918**; Chem. Centralbl. **1919**, I, 758.

⁸⁾ W. Ellenberger u. P. Waentig, Landwirtschaftl. Presse **1917**; Chem. Centralbl. **1919**, I, 757.

⁹⁾ Carl G. Schwalbe, Wochenschr. f. Papierfabr. **49**, 244 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 1056.

¹⁰⁾ Paul Strahl, D.R.P. 317 111, Kl. 53 k vom 20. Juli 1917, ausgegeben 16. Dezember 1919; Chem. Centralbl. **1920**, II, 414.

dem Grade ab, in dem die Cellulose freigelegt worden ist. Die Phloroglucinprobe gibt darüber keinen sicheren Aufschluß¹⁾.

Wird neben der Einwirkung von Alkalien noch eine Oxydation gleichzeitig durchgeführt, indem am Ende der Reaktion Sauerstoff in Form von Luftdruck oder sauerstoffabgebende Stoffe zugeführt werden, so wird die Verdaulichkeit der Cellulose erhöht²⁾.

Aufgeschlossenes Stroh ist in hohem Maße verdaulich. Verfüttert wurde Strohkraftfutter nach Lehmann-Oexmann, und ein Colsmann Produkt. Die Rohfaser des rohen Strohes wurde bei Hafer-Heugrundfutter zu 18,19 und 26,33% verdaut. Bei aus Mais, Kartoffelflocken und Robos bestehendem Grundfutter betrug die Rohfaserverdaulichkeit 43,5%. Bei zwei mit Säuredämpfen behandelten Strohmehl und Hafer-Heugrundfutter durchgeführten Ausnutzungsversuchen war die Rohfaser zu 21,57 und 31,85% verdaut. Das durch Laugen aufgeschlossene Stroh (Rohfasergehalt 60—80%) zeigte bei Hafer-Heugrundfütterung eine Rohfaserausnutzung von 87,5%³⁾.

In einer nach Colsmann arbeitenden Kleinanlage hergestelltes, fertiges, abgepreßtes Produkt enthielt 20% Trockensubstanz im Durchschnitt. Durch das Aufschließen und darauffolgende Auswaschen waren 37% der Trockensubstanz verloren, die Cellulose wurde aber durch Entfernung der inkrustierenden Substanzen vollkommen verdaulich gemacht, so daß sie im Nährwert der Stärke gleichgestellt werden kann. Das Futter erwies sich für Pferde, Kühe und Zugochsen als sehr brauchbar, für Schweine weniger. Das Preßstroh mit 20% Trockensubstanz hält sich etwa 14 Tage frisch, wird dann leicht muffig. Weitergehendes Trocknen ist unrentabel. Das Auswaschen erfordert große Sorgfalt, die letzten Reste von Lauge sind aber unschädlich. Der durch das Auswaschen bedingte Mangel an Mineralsubstanz verlangt die Beigabe von Viehsalz, Schlammkreide oder phosphorsaurem Kalk; zur Produktion von Milch und Fleisch ist ein Eiweißersatz dringend nötig⁴⁾.

Zur Aufschließung von Stroh mit NaOH unter Druck eignet sich nur das Getreidestroh. Hierfür wurden 3½ bzw. 7 kg NaOH auf 100 kg Rohstroh verwendet. Die größere NaOH-Menge bewirkt jedoch in der Regel keine weitere Verbesserung des Futterwertes. Je weitgehender die Maceration des Strohes ist, desto weniger gern wird es von Tieren aufgenommen. Die Herauslösung der Kieselsäure und der Lignine ist eine sehr unregelmäßige; zwischen Ligningehalt und der Verdaulichkeit des Strohes ist kein Zusammenhang zu finden. Die Erhöhung des Futterwertes beruht auf einer einfachen Entfernung der Inkrusten. Pentosane gehen beim Strohaufschluß mit NaOH verloren, wahrscheinlich auch ein Teil der Cellulose. Der verdauliche Anteil der Weender-Rohfaser wie auch der Cross faser besitzt die Zusammensetzung der reinen Cellulose⁵⁾.

Die Löslichkeit der Rohfaser in Kupfer-Ammoniak liefert durchaus brauchbare Anhaltspunkte für die Verdaulichkeit der Rohfaser⁶⁾. Der prozentuale Verlust bei der Verdauung des Birkenholzmehles (enthaltend 67,82% Reincellulose der Trockensubstanz) durch Hunde war für Cellulose 64,05⁷⁾. Verfüttert wurde unverändertes Fichtenholzmehl (64,67% Rohfaser) und wurde relativ gut ausgenutzt, bewirkte jedoch eine Eiweißdepression. Durch Kochen mit Säuren aufgeschlossenes Holzmehl (62,52% Rohfaser) wurde nicht wesentlich besser ausgenutzt als das unveränderte. Ein nach anderem Verfahren aufgeschlossenes Holzmehl (37,10% Rohfaser) wurde mit cellulosearmem Beifutter besser ausgenutzt als mit einem cellulosereichen Beifutter. Getrocknete ligninfreie Sulfitecellulose (72,45% Rohfaser) wurde zu 78,59%, 83,13% und 87,15% an Rohfaser von Pferden ausgenutzt⁸⁾. Die Rohfaser im gut aufgeschlossenen Holzmehl ist bis zu 80% verdaulich⁹⁾. Von Pferden werden größere Mengen von Mischungen

1) Gustav Fingerling, Landwirtschaftl. Versuchsstation **92**, 1—56 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 61.

2) Franz Lehmann, D.R.P. 307 616; Chem. Centralbl. **1920**, II, 502.

3) W. Ellenberger u. P. Waentig, Berl. tierärztl. Wochenschr. **33**, 421—424 [1917]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 757.

4) Hausen, Mitt. d. Deutsch. L. G. **32**, 712—714. Stück 47; Bied. Centralbl. f. agrik. Chemie, **48**, 110—117; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 190.

5) F. Honcamp, O. Nolte u. E. Pommer, Landwirtschaftl. Versuchsstation **98**, 249—363 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1335.

6) F. Mach, Landwirtschaftl. Versuchsstation **95**, 89 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 93.

7) Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1915**, 151—160; Chem. Centralbl. **1916**, II, 826.

8) W. Ellenberger u. P. Waentig, Deutsche landwirtschaftl. Presse **44**, 335, 343—344 [1917]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 756.

9) Ellenberger, Landwirtsch. Ztg. **39**, 337; Centralbl. f. agrik. Chemie **49**, 27 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 92.

aus aufgeschlossenem Holzmehl und Tierkörpermehl über längere Zeit hin genossen und gut ausgenutzt, wenn den Tieren eine kleine Menge Heu und Hafer belassen wird. Holzmehl wurde täglich 4–5 kg, Tierkörpermehl täglich 1,2–1,8 kg verabreicht¹⁾. Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von Futter aus Holz, dadurch gekennzeichnet, daß das Holz in ununterbrochenem Arbeitsgange durch eine Reihe von Gefäßen hindurchgeführt wird, in denen es mechanisch zerkleinert, unmittelbar darauf aufgeschlossen, sodann von der Behandlungsflüssigkeit getrennt, mit anderen Futtermitteln vermischt, getrocknet und vermahlen wird²⁾. Die Verdaulichkeit des Celluloseanteils von Pflanzenfaser, Holzfaser kann geschätzt werden, wenn man die wahrscheinlich einzigen unverdaulichen Ligninsubstanzen kennt. Die Bestimmung der Rohfaser, die Methoxylbestimmung nach Benedikt und Bamberger³⁾, die Bestimmung des Phloroglucinabsorptionsvermögen nach Cross, Bevan und Briggs⁴⁾ die Färbreaktionen nach Wiesner eignen sich dazu nicht.

Ein brauchbares Verfahren⁵⁾ beruht darauf, daß, wenn Chlor bei Zimmertemperatur auf Holzfaser einwirkt, ausschließlich die Ligninsubstanzen von Cl angegriffen werden; der Verbrauch an Cl entspricht der Menge des Lignins. Das Material wird durchfeuchtet und 1 bis 2 Stunden lang bei Zimmertemperatur bis zu beiläufiger Gewichtskonstanz der Einwirkung von trockenem Chlor ausgesetzt. Die Chlorzahl gibt die Gewichtszunahme in Prozenten an. Natürlich wird die Chloraufnahme des Wassers (100 ccm Wasser absorbieren bei Zimmertemperatur 0,7 g Chlor) abgezogen. Versuche zeigten, daß die Verdaulichkeit der Holzproben mit der Chlorzahl zusammenhängt. Bei Natronzellstoff und Sulfitecellulose war die Chlorzahl 8,9–13; diese sind die verdaulichsten; unverändertes Nadelholz im Gegenteil (Chlorzahl 47–53,8) war das unverdaulichste. Die Ligninstoffe müssen, um zu einer Verdaulichkeit über 80% der Rohfaser zu gelangen, nicht vollkommen entfernt werden. Gutes Futter wird erhalten durch Herabdrücken der Chlorzahl auf 30. Bei Stroh gibt die Chlorzahl keinen sicheren Anhaltspunkt über die Verdaulichkeit. Bei der Verzuckerung von Holz nach Willstätter, haben die Verzuckerungsrückstände eine Chlorzahl bis 150. Pappelholz hat die Chlorzahl: 36,2–37, Birkenholz 42,00, Buchenholz 35,0–39,0, Eichenholz 43,4; Erlenholz 43,4, Tannenholz 47,4. — Für Naturstroh war die Chlorzahl im Mittel 31,8, bei gut vorbereitetem Kraftstroh unter 20, auch unter 15⁵⁾.

Da der verdauliche Anteil der Rohfaser im wesentlichen aus Cellulose besteht, kann dieser Umstand zur Unterscheidung von rohen und aufgeschlossenen Rohfuttermitteln und zur Abschätzung des Aufschließungsgrades benutzt werden. Das zu prüfende Futtermittel wird mit Kupferoxydammoniak behandelt, in der Annahme, daß schwer verdauliche Zellwandungen schwerer angegriffen werden als nicht oder schwach verholzte. Bestimmung der löslichen Rohcellulose: 2 g Substanz werden mit Aceton entfettet, nach dem Absaugen des Acetons und schwachem Trocknen 2 Stunden in einer 500-ccm-Schüttelflasche mit 200 ccm Kupferoxydammoniaklösung geschüttelt, durch Asbestfilter filtriert, 50 ccm des Filtrates mit 100 ccm 96 proz. Alkohol gefällt und $\frac{1}{2}$ Stunde gerührt. Jetzt werden 50 ccm 96 proz. Essigsäure zugefügt, bis zum Aufkochen erhitzt, durch ein Papierfilter filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, mit Aceton nachgewaschen, 3 Stunden bei 105–110° getrocknet, gewogen. Bei mehreren der aufgeschlossenen Stroharten wurde mehr Rohcellulose als Rohfaser erhalten, da auch andere celluloseartige Stoffe mitgefällt werden. — Bestimmung der unlöslichen oder schwerlöslichen Rohfaser: 3 g des Futtermittels werden entfettet und mit Kupferammoniak behandelt. Man hebert vom Unlöslichen ab, säuert mit 5 proz. Schwefelsäure schwach an und verfährt weiter nach Weender. — Empfohlen wird, nach dem Kochen mit Schwefelsäure und Kalilauge, nicht zu filtrieren, sondern zu dekantieren, mit kaltem Wasser wieder auf 200 ccm zu füllen und wieder abzugießen, bis die abgegossene Menge 2 l beträgt. Nach dem Stehen über Nacht, wird der Bodensatz mit dem Rückstande vereinigt. Der so erhaltene Rückstand nach dem Behandeln mit Kalilauge wird auf ein Papierfilter gesammelt, mit heißem Wasser

¹⁾ W. Ellenberger u. P. Waentig, Deutsche landwirtschaftl. Presse **45**, 195–196 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 757.

²⁾ Hans Mühlenbein, D.R.P. 305 090, Kl. 53 g vom 18. November 1916; ausgegeben 24. Okt. 1919; Chem. Centralbl. **1920**, II, 94.

³⁾ Benedict u. Bamberger, Monatshefte f. Chemie **11**, 260 [1900]; Chem. Centralbl. **1900**, II, 608.

⁴⁾ Briggs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3119 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1362.

⁵⁾ P. Waentig u. W. Gierisch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **103**, 87–103; Chem. Centralbl. **1919**, II, 686.

ausgewaschen, das Wasser durch Aceton verdrängt und nach 3stündigem Trocknen bei 105 bis 110° im Wägeglaßchen gewogen. Asche und das nicht in Lösung gegangene Rohprotein ist abzuziehen¹⁾.

Werte bezogen auf lufttrockene Masse:

Futtermittel	Rohfaser	Ungelöste Rohfaser	Gelöste Rohfaser	Verdaunungskoeffizient der Rohfaser
A. Stroh:				
Roggenstroh	41,9	12,2	29,7	51,4
Gerstenstroh	40,2	12,7	27,5	—
B. Aufgeschlossenes Stroh:				
A-Stroh 20%	55,1	3,3	51,8	87,4
E-Stroh Nr. 6	36,0	0,8	35,2	72,9
Stroh nach Oexmann	51,3	0,23	51,07	—
Stroh nach Colsmann	59,9	6,03	53,87	—
Strohstoff aus Coswig	65,2	0,35	64,85	—
C. Heu:				
Moorwiesenheu	19,24	6,75	12,49	64,8
Heu von Phleum prat.	22,9	7,6	15,3	61,8
Heu von Lolium italic.	25,2	8,7	16,5	71,1
D. Spelzen:				
Reisspelzen	39,1	30,47	8,63	—
Haferspelzen	25,15	20,55	4,00	—
E. Verschiedenes:				
Steinnußmehl (große Nüsse)	13,6	1,28	12,32	—
Sägespäne (Fichte)	60,5	39,8	20,7	—

Über Celluloseverdauung in vitro zum Zwecke der Feststellung der Verdaulichkeit cellulosehaltiger Futtermittel²⁾. Verlust an Cellulose der Steinpilze bei Verfütterung an Hunde 68,65%³⁾. Verlust an Cellulose bei der Verdauung des Spinats durch Hunde 70,33%⁴⁾. Verlust an Cellulose bei der Verfütterung der gelben Rüben an Hunde 84,38%⁵⁾. Der Verlust an Cellulose bei der Verfütterung der Haselnußkerne an Hunde beträgt 45,68%⁶⁾. Fein pulverisierte Haselnußschalen werden im Darmkanal des Hundes fast nicht weniger angegriffen, als die Zellmembran der Gemüse⁷⁾. Die Verluste bei der Verdauung des Birkenholzes durch Hunde waren in Prozenten der Zufuhr bei Fleisch mit bzw. 25, 50, 75, 100 Birkenholz für Cellulose: 59,51, 78,47, 60,78, 77,21⁸⁾. Der Hund vermag in gewissen Mengen zerkleinerte Birkenholzmasse zu verdauen; Pentosane werden in relativ größerer Menge aufgenommen als Cellulose⁹⁾. Der Ausnutzungsverlust von Papier bei Hunden schwankte zwischen 88,2—78,6%; resorbiert wurde 11,8—20,3%. Die Verdaulichkeit der reinen Cellulose ist also gering¹⁰⁾.

¹⁾ F. Mach u. P. Lederle, Landwirtschaftl. Versuchsstation **90**, 269—289 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 773—775.

²⁾ P. Waendig u. W. Gierisch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **107**, 213 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 94.

³⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1915**, 286—294; Chem. Centralbl. **1916**, II, 940.

⁴⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1915**, 257—264; Chem. Centralbl. **1916**, II, 939.

⁵⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1915**, 265—271; Chem. Centralbl. **1916**, II, 939.

⁶⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1915**, 272—280; Chem. Centralbl. **1916**, II, 940.

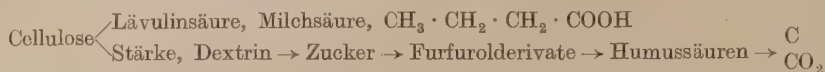
⁷⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1915**, 281—285; Chem. Centralbl. **1916**, II, 940.

⁸⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1915**, 104—119; Chem. Centralbl. **1916**, II, 825.

⁹⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1915**, 83—103; Chem. Centralbl. **1916**, II, 824.

¹⁰⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1916**, 159—164; Chem. Centralbl. **1919**, I, 45.

Beim Abbau des vegetabilischen Kohlenstoffs aus Cellulose entsteht Lävulinsäure, auf Grund der Annahme von Chardet¹⁾, nach folgendem Schema:



Physikalische und chemische Eigenschaften (Bd. II, S. 211; Bd. VIII, S. 60): Über die akzidentelle Doppelbrechung in der Cellulose²⁾.

Baumwolle, auch Ramie und Holz Zellstoff liefern bei den röntgenspektrographischen Aufnahmen Interferenzen, die den rhombischen Krystallsystem und einem Achsenverhältnis 0,6935 : 1 : 0,4467 entsprechen. — Danach liegt in den verschiedenen Pflanzen eine und dieselbe Cellulose in krystallisierter Form vor. — Die Cellulosefaser ist gewissermaßen einem fadenförmigen Wolframkrystall vergleichbar³⁾. Von Baumwolle, Ramie und Kunstseide und einem Film aus Viscose wurden Debye-Scherrersche Diagramme hergestellt, die deutliche Interferenzringe ergaben. Mit der Rungeschen Berechnungsmethode wurde vorläufig festgestellt, daß es sich um rhombische Gitter handelt. Die Cellulosearten zeigen untereinander Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen, desgleichen die Viscosen⁴⁾.

Die Auswertung des Röntgendiagramms der Cellulose führt zu dem Ergebnis, daß 1. die Cellulose eine Krystallstruktur besitzt, 2. die Symmetrie der Cellulosekrystalle gewiß nicht niedriger als monoklin ist; 3. die Glucoseresste sind vier zu vier angeordnet; schließlich 4., daß die ganze Cellulose aus Cellobioseresten aufgebaut ist⁵⁾. Über die Fluoreszenz der Cellulose und ihrer Abkömmlinge hat Lewis⁶⁾ Untersuchungen angestellt. Von der α -Cellulose unterscheidet sich die Viscosekunstseide chemisch durch ihren höheren Inkrustengehalt. Die Quellung ist bei der Viscoseseide dagegen noch weiter fortgeschritten als bei der α -Cellulose. Die Viscoseseide ist reines Cellulosehydrat und chemisch mit der Cellulose identisch. Sie unterscheidet sich von ihr außer durch die fehlende Faserstruktur durch ihre von der Molekularverkleinerung abhängigen Absorptionsreaktionen z. B. Jodfärbung, Wasseraufnahme, Aufnahme von Fehlingscher Lösung. Der Kreislauf beim Viscoseprozeß ist beschränkt auf das Cellulosehydrat und gilt also nur bei rein chemischer Betrachtung⁷⁾. Spezifische Wärme 0,347 (0—80°); mittlere Atomwärme 25⁸⁾. — Bei 120° getrocknete Cellulose (Filtrierpapier) adsorbiert aus einer Kochsalzlösung kein Kochsalz. Natronlauge wird aus konzentrierter Lösung mehr adsorbiert als aus verdünnter. Kodein wird deutlich adsorbiert. Kupfersulfat wird aus starker Lösung schwach negativ, aus sehr verdünnter Lösung positiv adsorbiert. Stark verdünnte wässrige Albuminlösung wird nach Ansäuern mit Essigsäure und Filtrieren vom Eiweiß befreit, Urin aber nicht⁹⁾. In Form von Filtrierpapier oder Baumwolle adsorbiert Cellulose oberflächenaktive Nichteinktrolyte so gut wie gar nicht, nur die oberflächenaktivsten, z. B. normalen Oktylalkohol in eben nachweisbarer Spur. — Gegenüber Farbstoffen besteht zwar scheinbar ein weit besseres Adsorptionsvermögen, das aber nur auf Austauschadsorption, bedingt durch die Aschenbestandteile, beruht¹⁰⁾. Bei Adsorption von Methylenblau bleibt z. B. der Chorgehalt der Lösung, zugleich aber auch die Wasserstoffionenkonzentration unverändert¹⁰⁾. Die reine Cellulose des Filtrierpapiers kann gefärbt werden, wenn man sie nach der Vorbehandlung mit Ameisensäure in eine 0,5proz. Chloroformlösung legt und bei 37° Ameisensäuredämpfen aussetzt. An Stelle der Ameisensäure kann auch die aus einer Mischung von Pikrinsäure und Citronensäure bestehende Esbachsche Flüssigkeit benutzt werden¹¹⁾.

¹⁾ G. Chardet, *Revue génér. de chim. pure et appl.* **17**, 214—218 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 1001.

²⁾ H. Ambronn, *Nachr. V. Ges. Wiss. Göttingen* **1919**, 299; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 145.

³⁾ R. O. Herzog u. Willi Jancke, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **53**, 2162 [1920].

⁴⁾ R. O. Herzog u. Willi Jancke, *Zeitschr. f. Physik* **3**, 196—198 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 564.

⁵⁾ R. O. Herzog u. W. Jancke, *Zeitschr. f. angew. Chemie* **34**, 385—388 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 865.

⁶⁾ S. Judd Lewis, *Journ. Soc. Dyers Colourists* **34**, 167 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, I, 610.

⁷⁾ Carl G. Schwalbe u. Ernst Becker, *Zellstoff u. Papier* **1**, 168—170 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, IV, 1153.

⁸⁾ M. Padoa, *Gazz. chim. ital.* **50** [II], 312 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 589.

⁹⁾ K. Scheringa, *Pharm. Weekblad* **57**, 1289—1294 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 131.

¹⁰⁾ O. Rona u. L. Michaelis, *Biochem. Zeitschr.* **103**, 19—29 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 7.

¹¹⁾ D. Maestrini, *Bull. della R. Accad. med. di Roma* **46**, 178; *Chem. Centralbl.* **1921**, IV, 167.

Über den Einfluß einiger Salze auf das Färben von Cellulose mit Benzopurpurin 4. B.¹⁾

I. Es sollte geklärt werden, ob die Einwirkung der Salze auf das Färben von Cellulose mit Benzidinfarbstoff auf einer katalytischen Wirkung beruht. — Es zeigte sich, daß der Vorgang ähnlich dem Aussalzen von Seifen aufgefaßt werden muß, als ein Ausschütteln der löslichen Farbstoffsalze durch die Faser. — Es zeigte sich, daß die benötigte Elektrolytmenge sehr viel größer als äquimolekular ist. $\frac{1}{68}$ Millimol Benzopurpurin verlangt 40 Millimol Glaubersalz. Zunächst wurden geprüft die Sulfate von NH_4 , Li, Na, K, Mg, Cd, Zn, Al, Cr, Fe. Der Einfluß stieg in dieser Reihenfolge. Al und die folgenden Salze flochten den Farbstoff vollkommen aus, die Faser blieb ungefärbt. Auch bei den Chloriden von Hg, Mg, Cd, Ca, Ba nahm die Färbung bei Anwendung äquimolekularer Mengen in dieser Reihenfolge ab. Die Wirkung ist keine Funktion des Atomgewichtes, sondern steigt mit dem Platze des Metalles in der Spannungsreihe. Mg gehört zu den alkalischen Erden, Hg in eine Reihe mit Cd und Zn. Die am stärksten elektropositiven Metalle wirken in beiden Reihen am kräftigsten. II. Um die Vorgänge quantitativ zu verfolgen, wurde zunächst festgestellt, daß auch für diesen Fall das Gesetz von Behr gilt, daß a ccm der einen normalen Lösung die gleiche Farbtiefe geben, wie $p \cdot a$ ccm einer $\frac{1}{p}$ normalen Lösung. Es zeigte sich ferner, daß in nicht allzu konzentrierten Lösungen die auf der Faser fixierte Farbstoffmenge unabhängig von der Konzentration der Farbstoffflotte ist. Bis zu einer gewissen Grenze ist die aufgenommene Farbstoffmenge abhängig von der Konzentration des Elektrolyten. Verglichen wurden die Sulfate von Mg, Cd, und Zn; und die Chloride von Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd und Hg. Auch hier zeigte sich die Zugehörigkeit des Mg zu den alkalischen Erden und des Zn zu Cd und Hg. Bei der Anwendung konzentrierter Lösungen mußten diese zur colorimetrischen Bestimmung verdünnt werden, da ein Versuch, die unverbrauchten Farbstoffmengen durch Ausfällung mit Kalialaun zu bestimmen, ebenso unsichere Ergebnisse zeitigte wie eine Aschenbestimmung dieses Niederschlages. Mit Hinblick auf das Verhalten von Zn wurden die Sulfate von Fe, Co und Ni untersucht. Die fixierende Wirkung nimmt zu mit der Ordnungszahl dieser Elemente. Bei der Prüfung der Chloride ergab sich die Reihenfolge Mn, Co, Ni. Die Grenzwerte für maximale Wirkung liegen bei den Alkalimetallen bei 33%, bei BaCl_2 bei 60% der Sättigung. Mehrere Untersuchungen mit Chloriden gaben keine abweichenden Resultate¹⁾. Verhalten beim Erhitzen. Durch Erhitzen von Cellulose unter 12–15 mm Druck geht bis 200° Wasser über, zwischen 200° und 300° destilliert ein dickes gelbes Öl, das zu einer teigigen Masse erstarrt; mit heißem Aceton gewinnt man daraus Lävoglucosan in einer Ausbeute von 35% vom Gewicht der Cellulose²⁾. Längere Einwirkung mäßiger Hitze auf gebleichte Baumwolle wird von Knecht beschrieben³⁾. Die Destillation der Cellulose und Holz mit Alkali ergaben pfefferminzartig riechende Alkaliteere. Der Geruch nahm mit wachsender Alkalimenge zu und wurde besonders stark beim Kochen des Teers mit Natronlauge beobachtet. Die Alkaliteere sind zum Teil löslich in Petroläther, sie enthalten keine Paraffinkohlenwasserstoffe. Bei der Destillation von Holz mit Chlorzink entsteht wenig Teer und viel Kohlenrückstand⁴⁾.

	100 g Cellulose allein	100 g Cellulose mit 100 ccm 5n NaOH	100 g Cellulose mit 200 ccm 5n NaOH	100 g Cellulose mit 200 ccm 10n NaOH
Teer	5,5%	8,5%	15%	13%
Kohlenrückstand	20,0%	16,0%	15%	—
Gas	19 l	36 l	20 l	39 l

Löslichkeit (Bd. II, S. 213, Bd. VIII, 61). Es wird pulverförmiges Kupferoxydul unter Zugabe von entsprechenden Mengen Chlorammonium bei niedriger Temperatur in Ammoniak aufgelöst, und der Mischung Kali oder Natronlauge so lange zugesetzt, bis sich ein hellblauer Niederschlag bildet, der sich in der Kälte ziemlich rasch und vollständig absetzt und von dem die überstehende Lösung abgesogen werden kann. — Diese Flüssigkeit hat einen sehr erheblichen Kupfergehalt und löst Cellulose und Zellstoff in hohem Grade auf⁵⁾.

¹⁾ J. Boeseken, G. W. Tergau u. A. C. Binnendijk, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk en Natk. Afd. **27**, 613–626; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 382.

²⁾ Amé Pictet, D.R.P. 326 316, Kl. 12o [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 34.

³⁾ E. Knecht, Journ. Soc. Dyers Colourists **36**, 195 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 484.

⁴⁾ Franz Fischer u. Hermann Niggemann, Ges. Abhandl. zur Kenntnis d. Kohle **1**, 176–183 [1915]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 521.

⁵⁾ Max Wassermann, D.R.P. Kl. 29b, Nr. 274 658 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 185.

Connerade¹⁾ bestimmte die Löslichkeitskurve von Cellulose in ammoniakalischer Kupferhydroxydlösung von wachsender Konzentration und den Absorptionskoeffizient des Kupfers und des Ammoniaks durch Cellulose bei 0°. — Die Fixierung des Kupfers unterliegt den Adsorptionsgesetzen; sie wächst nach einer logarithmischen Kurve und erreicht eine nicht zu überschreitende Grenze. Zwischen dem Gewicht des fixierten Kupferammoniumhydroxyds und dem Gewicht der Cellulose bestehen keine stöchiometrischen Verhältnisse. Die bei niedriger Temperatur dargestellte Lösung von Kupferoxydammoniumhydroxyd enthält einen großen Überschuß von kolloidalem Kupferoxydammoniumhydroxyd neben Kupferhydroxyd, welches letzteres bei der Auflösung der Cellulose nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die Löslichkeit der Cellulose ist der Konzentration des kolloidalen Kupferammoniumhydroxyds proportional; die Auflösung der Cellulose ist durch das Fixieren von wachsenden Mengen der kolloidalen Kupferverbindung und von Wasser bedingt, bis eine gewisse Grenze erreicht wird, bei welcher ein Gleichgewicht zwischen der flüssigen und harten Phase besteht. — Die stark hydrolysierte komplexe Verbindung bindet ebenfalls Ammoniak im Verhältnis zur Konzentration und wirkt so bei der Stabilisierung mit. Die Koagulation des Komplexes in Lösung ist reversibel¹⁾. Die Viscosität von 1proz. Lösungen von 28 Proben gereinigter Abfallbaumwolle ergab im Wasserstoff-Capillarviscosimeter Werte zwischen 4,53 und 0,14, während ungereinigte Handelsabfallbaumwolle eine Viscosität von 7 hatte. Die großen Unterschiede sind der Vorbehandlung der Baumwolle zuzuschreiben. Erhöhte Temperatur während der Behandlung der Baumwolle mit Natronlauge setzt die Viscosität herab. Der Beginn des Kochens mit Natronlauge hat den Haupteinfluß auf die Viscosität der Baumwolle. Bei der Behandlung mit einer 2proz. Lauge ist die Viscosität etwa 50% höher als mit einer 4proz. Lösung. Bei hohen Behandlungstemperaturen fällt die Viscosität so schnell ab, daß die Konzentration der Lösung praktisch nicht in Betracht kommt. Auch die Herkunft der Baumwolle ist von Bedeutung auf die Viscosität und sogar die größere oder geringere Langfaserigkeit²⁾. Cellulosefreie Kupferoxydammoniaklösungen sind optisch inaktiv³⁾. $\alpha = -0,8^\circ$ (0,4 g Cellulose in 12proz. Ammoniak mit 0,6 g Kupferhydroxyd in 100 cem Lösung bei $l = 2$ cm). $\alpha = -1,9^\circ$ (1,0 g Cellulose in 24proz. Ammoniak mit 1,0 g Kupferhydroxyd in 100 cem Lösung). — Hieraus berechnet sich $[\alpha] = -950^\circ$ und -1000° . — Cellulose stellt daher einen ähnlichen Fall latenter Asymmetrie wie der Mannit dar. — Die aus ihren Kupferlösungen regenerierte Cellulose ist in konzentrierter Salzsäure inaktiv. Das gleiche gilt für die ätherische Lösung der Äthylcellulose, für wässrige Lösungen von Xanthogenatcellulose und für Quellungen der Cellulose in Neutralsalzlösungen³⁾. — In gewöhnlicher konzentrierter Salzsäure (spez. Gewicht 1,19) löst sich Cellulose nicht, auch nicht in der Säure 1,196. In dieser wird die Baumwollfaser durchsichtig, man nimmt sie erst auf Zusatz von Wasser wieder wahr. Diese Säuren wirken allmählich gelatinierend. Als Lösungsmittel eignet sich hingegen rauchende Salzsäure von höherer Dichte als 1,200, nämlich einem Chlorwasserstoffgehalt von 40—42%. Es ist zweckmäßig, zumeist Säuren vom spez. Gewicht 1,204, 1,209 und 1,212 (bei 15° bestimmt), d. i. vom ungefähren Chlorwasserstoffgehalt 39,9; 40,8 und 41,4% zu nehmen⁴⁾.

Übergießt und schüttelt man getrocknete oder luftfeuchte Baumwolle oder Filtrierpapier mit überschüssiger Säure 1,209 bei Zimmertemperatur, so geht in 10 Sekunden die Cellulose klar in Lösung; bei 0° erfolgt die Lösung langsamer. Mit der Säure 1,204 schüttelt man in der Stöpselflasche eine Minute oder ein paar Minuten. Zunächst wird die Baumwolle gelatinisiert, dann entsteht eine von Gasblasen etwas getrübbte visköse Lösung, die in etwa einer Viertelstunde dünnflüssig wird.

Zur Gewinnung konzentrierterer Lösungen trägt man die Baumwolle in die Salzsäure ein und knetet sie damit. Man kann mit der Säure 1,204 7%, mit der Säure 1,209 bei Zimmertemperatur 12—13%, mit der Säure 1,212 etwa 15% Cellulose lösen.

Die Lösungen sind anfangs farblos und klar, in einem Tage bildet sich öfters eine sehr geringe flockige Abscheidung, nach mehreren Tagen wird die Flüssigkeit hellgelb und später dunkelgelb; dann scheidet sie dunkelbraune Stoffe ab. Ebenso verhält sich Glucose in der Salz-

¹⁾ Edm. Connerade, Bull. de la soc. chim. Belgique **28**, 176 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 317.

²⁾ William Howieson Gibson, Journ. Chem. Soc. London **117**, 479—493 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 141.

³⁾ Kurt Heß u. Ernst Meßmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 834 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 892.

⁴⁾ Richard Willstätter u. László Zeehmeister, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 2401 [1913].

säure. Beim Absaugen von Chlorwasserstoff unter vermindertem Druck erfolgt keine Abscheidung; die Hydrolyse wird verlangsamt.

Beim Verdünnen verhalten sich die mehr oder weniger viscosen Celluloselösungen einander ähnlich. Versetzt man sie in den ersten 35—45 Minuten mit Wasser, so fällt eine Art Cellulose quantitativ aus. Das Filtrat wirkt noch nicht reduzierend auf Fehlingsche Lösung und nimmt auch bei längerem Kochen keine reduzierende Wirkung an. Nach etwas längerem Stehen beginnt die Cellulose-Salzsäure reduzierend zu wirken¹⁾.

2 g Baumwolle wurden in 30 g Salzsäure (1,209) gelöst und nach 15 Minuten gefällt; nach dem Trocknen wurden 1,9 g Substanz erhalten. — Das gefällte Kolloid ist plastisch und wird beim Trocknen hornartig. Durch Jodlösung wird das Präparat dunkel gefärbt; die Jodreaktion ist weniger charakteristisch als bei Hydratcellulose, aber beständiger gegen Auswaschen als bei Girardscher Hydrocellulose.

Fichtenholz löst sich in rauchender Salzsäure rasch und hinterläßt 30% seines Gewichts an Ligninsubstanz, die reiner erhalten wird als bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Holz. Bromwasserstoffsäure von 48 Proz. gelatiniert die Baumwolle, 57 Proz. löst sie unvollständig, 66 Proz. (1,78) wirkt schon bei 0° leicht und vollständig lösend; das Kohlenhydrat ist daraus anfangs quantitativ fällbar. Konzentrierte Jodwasserstoffsäure löst Baumwolle in der Kälte nicht. Flußsäure von 70—75% gelatiniert und löst rasch, die Lösung ist fällbar.

Viel unvollkommener als in den von Willstätter und Zechmeister untersuchten verdünnten Lösungen verläuft die Salzsäureverzuckerung in cellulosereicheren Lösungen. — Beim Stehen von 2,5—3 g Cellulose mit 100 cem Salzsäure vom spez. Gewicht 1,204 bei Zimmertemperatur, dauert die Verzuckerung länger, nach 24 Stunden ist die Lösung aber schon braun und trübe, nach 48 Stunden fast wie Tinte, das gleiche ist der Fall bei Lösungen reiner Glucose von 2½—3%, ebenso bei 1 Proz. Lösungen von 3—4 Tagen. — Es wird mit Salzsäure ebenso wie mit Schwefelsäure nötig sein, die Hydrolyse der Cellulose in 2 Abschnitte zu zerlegen, nämlich die Cellulose zunächst durch starke Säure zu Dextrinen lösen und diese dann mit verdünnten Säuren zu verzuckern. — Bei drei- und mehrprozentigen Lösungen ist eine Reversion unter Bildung von Isoinulose und Glucosin nicht zu vermeiden, ein weiterer Anteil in Lävulinsäure, Ameisensäure und Huminsubstanzen zersetzt²⁾.

Auch mit Salzsäure, welche weniger als 39% HCl enthält, kann man eine vollkommene Auflösung der Cellulose bei gewöhnlicher Temperatur erzielen, wenn man die Auflösung bei Gegenwart von Schwefelsäure vornimmt³⁾. — Es vermag z. B. eine Säure, welche nur 34,7% HCl und 5,5% H₂SO₄ neben 59,8% Wasser enthält, Cellulose leicht und schnell aufzulösen, während Schwefelsäure allein erst bei einer Konzentration von etwa 68% H₂SO₄ und Salzsäure allein erst bei einer solchen von 39,5% lösend auf die Cellulose einwirkt. Läßt man die Lösungen längere Zeit stehen, so findet allmählich ein hydrolytischer Abbau bis zu d-Glucose statt. Bei gewöhnlicher Temperatur geht aber diese Hydrolyse nur langsam vor sich, so daß man durch Entfernen der Säure oder direkt durch Fällern mit Wasser, Alkohol, Salzlösungen u. dgl. die Cellulose als gelatinöse Masse gewinnen kann. — Bei Anwendung größerer Schwefelsäuremengen kann man den Salzsäuregehalt entsprechend erniedrigen. — Die Auflösung und andererseits auch die Hydrolyse der Cellulose geht dann wesentlich schneller vor sich³⁾.

Die Löslichkeit der Cellulose in konzentrierten Salzlösungen ist die Funktion der Hydratation der Ionen, aus denen sich das Salz zusammensetzt. Die Hydratation des Anions und Kations addieren sich. Man kann aus den bekannten Reihen für die Hydratation der Ionen $\text{NH}_4 < \text{K} < \text{Na} < \text{Li} < \text{Ba} < \text{Sr} < \text{Ca} < \frac{1}{2} \text{SO}_4 < \text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$ die Löslichkeit in einer Salzlösung direkt entnehmen. Zu den Versuchen von Herzog und Beck⁴⁾ wurden rohe Baumwolle, gebleichte Watte, Holzstoff und Hydrocellulose, mit konzentrierten Salzlösungen bei verschiedenen Temperaturen (bis zu 170°) digeriert; auf 100 cem 0,2—2 g Cellulose. In Resorcin gut löslich⁵⁾. Cellulose und ihre Abbauprodukte lösen sich in starkem Wasserstoffsuperoxyd. —

¹⁾ Richard Willstätter u. László Zechmeister, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 2401 [1913].

²⁾ H. Ost, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 2995 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 2035.

³⁾ Zellstoffabrik Waldhof u. Valentin Hottenroth, Mannheim-Waldhof; D.R.P. Nr. 306 818 am 3. Januar 1917; Chem. Centralbl. **1918**, II, 327.

⁴⁾ R. O. Herzog u. F. Beck, Zeitschr. f. physiol. Chemie **111**, 287—292 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 614.

⁵⁾ A. Hochstetter, D.R.P. 268 621, ausgegeben am 22. Dezember 1913; Chem. Centralbl. **1914**, I, 310.

Je weniger die Cellulose durch Vorbehandlung angegriffen ist, desto konzentrierter muß das Wasserstoffsuperoxyd sein, damit man nicht bloß Quellung, sondern wirkliche Lösung erhält. — Aus den Lösungen, die je nach Gehalt viscos bis teigig sind, kann durch Fällungsmittel, besonders Wasser, die Cellulose in chemisch veränderter Form wieder ausgefällt werden. — Beim Stehen zersetzen sie sich allmählich unter Bildung von Abbauprodukten, die sich von den auf anderem Wege erhaltenen wesentlich unterscheiden. — Alkalibehandlung erhöht die Löslichkeit von Cellulose und deren Abbauprodukten¹⁾.

Verhalten gegen verschiedene Reagenzien. Cellulose unter Druck bei 250 bis 260° mit Benzol erhitzt, wird zersetzt und die Menge der Zersetzungsprodukte übersteigt die durch trockene Destillation gewinnbare Teermenge um ca. 6%. Die Produkte werden vom Benzol aufgenommen. Die erhaltenen Extrakte sind dunkelbraune dickliche Produkte, die sich zu 9% in Alkalien lösen; durch Ansäuern der alkalischen Lösung werden braune Flocken (47,5%) gefällt. Die Hauptmenge des Extraktes ist in Petroläther unlöslich²⁾. Löslich in Chloroform, fast völlig löslich im kalten Alkohol. Anwesenheit von Wasser erhöht die Ausbeute sehr günstig. So wurden erhalten bei der zweimaligen Benzoldruckerhitzung der bei 105° getrockneten Cellulose mit trockenem Benzol 2,0%, bei zweimaliger Erhitzung der luftgetrockneten Cellulose (Wassergehalt 5,04%) mit Benzol 6,4%, bei der zweimaligen Benzoldruckerhitzung in Gegenwart von Wasser 12% (berechnet auf bei 105° getrocknete Cellulose). Durch länger fortgesetzte Druckerhitzung kann auch im zweiten Fall eine Ausbeute von 12% erreicht werden. Die allmähliche Zersetzung der Cellulose in der beschriebenen Weise ist ein mildes Verfahren, nachdem die bei niedriger Temperatur entstehenden Produkte vom Benzol sofort aufgenommen und so geschützt werden²⁾. Irvine und Soutar³⁾ konnten durch Hydrolyse von Cellulose 85% der Theorie an reiner, kristallisierter Glucose isolieren. Die hydrolytische Spaltung der Cellulose haben Willstätter und Zechmeister⁴⁾ polarimetrisch verfolgt. Übereinstimmend mit den Angaben von Béchamp zeigten sich die Lösungen der Cellulose in Salzsäure anfangs inaktiv. Die 1proz. Celluloselösungen beginnen nach 1 Stunde Aktivität zu zeigen, die je nach der Stärke der Säure im Laufe von 24—48 Stunden bis zum Drehungsvermögen der Glucose ansteigt. — Nach einigen Stunden wurde für kurze Zeit ein Stillstehen beobachtet, wahrscheinlich durch Auftreten eines Zwischenproduktes bedingt. — Die Aktivität ist in den ersten Stunden durch einen höheren Zucker mitbedingt, im späteren Verlauf rührt sie allein von der Glucose her⁴⁾. Sättigt man feuchte Cellulose mit Salzsäuregas in der Kälte, so entsteht eine fast farblose dicke Lösung, die nach 40stündigem Stehen noch ungefällt ist, und deren Reduktionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung nach dieser Zeit 40—60% der theoretisch zu erwartenden Menge der Glucose entspricht. Bei 13° können schon nach 4 Stunden 80% Glucose erhalten werden. Oberhalb 13° entstehen dunkelgefärbte Zersetzungsprodukte. Aus der Messung der zur Sättigung erforderlichen Menge Salzsäure folgt, daß Cellulose mit Salzsäure eine Additionsverbindung bildet. Wird die Cellulose mit größeren Wassermengen befeuchtet, so nimmt die Glucoseausbeute rasch zu. Mit großen Mengen Salzsäure ist eine quantitative Bestimmung der Cellulose möglich⁵⁾. Über die Einwirkung von Schwefelsäure unter verschiedenen Bedingungen, wobei Cellulosedextrine entstehen, die dann quantitativ in Glucose übergeführt werden, hat H. Ost⁶⁾ Versuche angestellt. Samec und Matula⁷⁾ untersuchten den Abbau von Sulfitcellulose mit ziemlich starker Schwefelsäure, so daß auf 25 g Cellulose 50 g wasserfreier Schwefelsäure kommen. — Die Konzentration der Säure muß zwischen 50 und 85% liegen, denn erstere löst die Cellulose nicht mehr vollständig, während letztere schon eine Verkohlung der Abbauprodukte bedingt. — Die Jodfarbe der Flüssigkeit geht mit zunehmendem Abbau im allgemeinen vom reinen Blau über ins Rotbraune. — Die relative innere Reibung nimmt beim Verquellungs- und Lösungs-

¹⁾ Max Bamberger, u. Josef Nußbaum, Monatshefte f. Chemie **40**, 411 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 72.

²⁾ Franz Fischer u. Wilhelm Schneider, Ges. Abhandl. z. Kenntnis d. Kohle **3**, 287—300 [1919] Mühlheim-Ruhr; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 879.

³⁾ James Colquhoun Irvine u. Charles William Soutar, Journ. Chem. Soc. London **117**, 1489—1500 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 729.

⁴⁾ Richard Willstätter u. László Zechmeister, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 2401 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1209.

⁵⁾ Irjö Kauko, Naturwissenschaften **9**, 239 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 526.

⁶⁾ H. Ost, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **398**, 313 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1293.

⁷⁾ M. Samec u. J. Matula, Kolloidchem. Beihefte **11**, 37 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 922.

prozeß zunächst zu und fällt dann nach Überschreitung eines Maximums je nach der Konzentration der Säure verschieden rasch ab. Ein gutes Kriterium zur Verfolgung des Zerfallgrades ist die Fällbarkeit der Celluloseabbauprodukte durch Wasser und Alkohol.

Vom Abbau durch Schwefelsäure unterscheidet sich derjenige durch Phosphorsäure prinzipiell. — Bei gewöhnlicher Temperatur bildet Phosphorsäure von über 75% mit Cellulose eine farblose, äußerst zähe Gallerte. Bei höherer Temperatur nimmt ihre Viskosität ab. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist aber außerordentlich viel kleiner als bei Schwefelsäure. — Erst nach 16 Stunden geht bei der Einwirkung von 85proz. Phosphorsäure die blaue Jodreaktion ins Violette über. — Bei 70° erfolgt wohl ein rascher Abbau, doch zeigt schon die nach 5 Stunden auftretende Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches eine weitgehende Zerstörung der primär gebildeten Derivate an. — Die Eigenschaften einiger Cellulosedextrine werden angegeben¹⁾. Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Cellulosestreifen und darauffolgendes Verdünnen mit Wasser erhielt Tschumanow eine Verbindung $(C_2H_2O)_n$, welche sich in der Zusammensetzung der Glucine, Apoglucine oder Ulminsäure nähert. — Bei $n = 12$ nimmt die obenstehende Formel die Form $[C_6(H_2O)_3]_4$ an. — Nach $2\frac{1}{2}$ jähriger Einwirkung von 100 ccm Schwefelsäure auf 0,6—2,6 g Cellulose ist der Inhalt zu einer gelatinösen, schwarzen, zitternden Masse erstarrt²⁾.

Bei jeder einigermaßen eingreifenden Hydrolyse durch verdünnte Mineralsäuren von Cellulose haben die Rückstände (Hydrocellulose) nicht die Natur von Zwischenprodukten, d. h. unlöslichen Abbaudextrinen, sondern zeigen die Eigenschaften von unlöslichen Reversionsdextrinen. Solche Rückstände erweisen sich bei wiederholter Hydrolyse als weit schwerer angreifbar, als die ursprüngliche Cellulose. Auch bei der langsamen Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren werden aus der Cellulose nicht nur Glucosemoleküle abgespalten, sondern auch Kohlenhydrate mit höherem Molekulargewicht, die dann im Laufe der weiteren Hydrolyse in Lösung gehen³⁾. Um Einblick in die Struktur der Cellulose zu gewinnen, wurde die Einwirkung trockener gasförmiger Säuren und Anhydride auf Cellulose untersucht. Cellulose ist befähigt, z. B. Chlorwasserstoffgas in bestimmten Verhältnissen, entsprechend einem Mol. Säure das vierfache Mol. Cellulose, d. i. C_{24} , zu fixieren⁴⁾. Im allgemeinen wird das Gas um so mehr absorbiert, je größer seine Löslichkeit im Wasser ist. Hiernach wurde folgende Reihenfolge aufgestellt. — NH_3 , HCl , SO_2 , H_2S , N_2O , CO_2 , C_2H_2 , CO , O , N_2 , CH_4 , H_2 . — Cellulose zeigt sich in ihrem Absorptionsvermögen ähnlich der Kohle; doch während Kohle, die ein Gas absorbiert hat, in ein anderes Gas gebracht einen Teil des ersteren Gases verliert, wird bei Cellulose durch CO_2 z. B. NH_3 und SO_2 verdrängt, HCl jedoch nicht. HCl muß daher chemisch an die Cellulose gebunden sein⁴⁾.

Gewinnung von Spiritus aus Holz⁵⁾.

Aus der Lösung von 10 g Cellulose in 50 ccm 72proz. Schwefelsäure, die eine Woche lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde, isolierte Wickham⁶⁾ 90% der theoretischen Menge Glucose in kristallisierter Form. Cellulose wurde auch in der Weise verzuckert, daß man das Material, z. B. Holz mit kalter hochkonzentrierter 40proz. Salzsäure durchfeuchtet und dann in die Masse gasförmige Salzsäure einleitet. Dabei steigt die Temperatur höchstens um 40°. Sämtliche Cellulose des Holzes wird dabei zum größten Teil in Zucker, zum kleineren Teil in Dextrin übergeführt⁷⁾. Verfahren zum Verzuckern von cellulosehaltigem Pflanzenmaterial, z. B. Holz durch Einwirkenlassen von gasförmigen Säuren auf das angefeuchtete Material, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wassergehalt so einstellt, daß er geringer ist als das

¹⁾ M. Samec u. J. Matula, Kolloidchem. Beihefte **11**, 37 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 922.

²⁾ S. Tschumanow, Kolloidzeitschr. **14**, 321 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 617.

³⁾ A. Wohl u. K. Blumrich, Zeitschr. f. angew. Chemie **37**, 17—18 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 489.

⁴⁾ B. Oddo, Gazz. chim. ital. **49**, II, 127—139 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 323.

⁵⁾ Rudolf von Demuth, Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, 786 [1913]; Chem. Centralbl. **1914** [I], 924. — Junien, Bull. de l'Acad. des Chim. de Sucr. et Dist. **31**, 500 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 924; F. W. Kreßmann, Journ. of industr. a. engin. chem. **6**, 625—630 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1130; **7**, 920 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 190; **7**, 922 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 190; George H. Tomlison, Chem. metallurg. engin. **19**, 552 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 543.

⁶⁾ G. Wickham Monier Williams, Journ. Chem. Soc. **119**, 803; Chem. Centralbl. **1921**, III, 719.

⁷⁾ Chemische Fabrik Rhenania, Fr. A. Schmidt, G. A. Voerkehus, D.R.P. 304 399 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 39.

Gewicht des Cellulosematerials selbst, daß die gasförmige Säure dann unter Kühlung zum Zweck der Vernichtung der Reaktionswärme zur Einwirkung gebracht wird, bis das Cellulosematerial gequollen, aber nicht gelöst ist, worauf nach Entfernung des Säuregases die zurückbleibende schleimige Masse mit verdünnter Säure bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck verzuckert wird¹⁾. Verfahren zum Verzuckern cellulosehaltiger Stoffe unter gleichzeitiger Gewinnung von citratlöslichem Phosphat, dadurch gekennzeichnet, daß die Spaltung des Celluloserestes und der Aufschluß des Phosphats durch kurzes Kochen in konzentrierter Lösung bewirkt wird, z. B. unter Anwendung der zwei- bis vierfachen Menge Wassers, bezogen auf das Gewicht des in Arbeit genommenen Holzes. Man gelangt so unmittelbar zu 10proz. Zuckerlösungen²⁾. Zucker aus Cellulose (Sägemehl)³⁾. Verfahren zur Gewinnung von Zucker und Dextrinen aus Holz und anderen cellulosehaltigem Material⁴⁾. Nach Verbesserung des Classenschen Verfahrens werden aus 100 kg Holztrockenstoff bei 7 Atm. nach 40 Minuten 8—11 l Alkohol erzeugt, während nach dem mit verdünnter Salzsäure neben Metallsalzen arbeitenden Verfahren von Windesheim-Ten Dornkaat nach 20—30 Minuten mindestens 6 l Alkohol sich ergeben. Aus der Sulfitablauge wird Essigsäure, Ameisensäure durch Luft bei 85—90° entfernt; die mit Kreide und etwas gelöschtem Kalk neutralisierte, in Betonbehältern geklärte und in mit Luft gekühlten Berieselungstürmen eingeeengte Lauge wird mit Zusatz von Ammoniumsulfat, Superphosphat und Hefeextrakt bei 29—30° in 36 Stunden vergoren. Die 0,9- bis 0,95proz. Maische liefert nach Beseitigung der flüchtigen organischen Säuren durch Sodafilter 9—9,5 l Alkohol aus 1 cbm Abblauge. Der Rohbranntwein enthält Methylalkohol, Aldehyd, etwas Fuselöl, sowie in einigen Fabriken etwas Schwefelsäure und wird zweckmäßig unter Abtrennung von ca. 10% Vorlauf rektifiziert. Der gereinigte Sulfitbranntwein enthält etwas Methylalkohol, ist für alle technischen Zwecke verwendbar⁵⁾. Nach der vollständigen Lösung und Spaltung der Cellulose in wasserlösliche Produkte wird die Masse systematisch im Gegenstrom ausgelaugt, die abgezogenen konzentrierten Lösungen unmittelbar einem Diffusionsverfahren unterworfen, um eine Trennung der Säure von den Kohlenhydraten zu bewirken⁶⁾. Die Diffusion wird zweckmäßig so geführt, daß in den zur Vergärung kommenden Lösungen so viel Salzsäure oder Schwefelsäure verbleibt, wie zur vollkommenen hydrolytischen Spaltung beim nachherigen Erhitzen erforderlich ist. Das zerkleinerte cellulosehaltige Material wird zunächst mit verdünnter Säure unter Druck erhitzt, die Lösung von dem Rückstand durch Auspressen und Auswaschen getrennt und dann erst der Rückstand mit den konzentrierten Säuren behandelt⁶⁾. Die Verzuckerung wird mit verdünnter schwefliger Säure, Schwefelsäure und Salzsäure bei 7—8 Atm. ausgeführt, wobei aus 100 kg trocken gedachtem Holz 6—8 l Alkohol gewonnen werden. Als Nebenprodukte werden Methylalkohol, Aldehyd und Furfurol gewonnen⁷⁾. Unter günstigsten Bedingungen werden aus 100 g Fichtenholzspänen 60,94 g scheinbarer Zucker und daraus 18 g Alkohol gewonnen. Aufschließen mit verdünnten Säuren unter Druck liefert nicht mehr als 7% Alkohol. Der durch Fehlingsche Lösung nachgewiesene Zucker wird nur zu etwa 60% in Alkohol übergeführt⁸⁾.

Eingehende Versuche über Acetolysen der Cellulose unter verschiedenen Bedingungen hat H. Ost⁹⁾ beschrieben. — Freudenberg bestimmte die Größe der bei der Acetolyse eintretenden Verluste an Cellobiose. Nach dieser Bestimmung soll kein Grund gegen die Annahme bestehen, daß die Cellulose zu mehr als 60% aus Cellobiose aufgebaut ist. Demnach ist die

¹⁾ Carl G. Schwalbe, D.R.P. 305 690, Kl. 89i vom 4. Mai 1916; ausgegeben 18. November 1919; Chem. Centralbl. **1920**, II, 194.

²⁾ Chemische Fabrik Rhenania A.-G. Aachen, F. L. Schmidt u. G. A. Voerkelius, D.R.P. 316 696, Kl. 89i vom 25. Dezember 1917, ausgegeben 27. November 1919; Chem. Centralbl. **1920**, II, 409.

³⁾ Lassar-Cohn, Allgem. Produktenzeitg. **8**, 1—2 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 778.

⁴⁾ Zellstoffabrik Waldhof u. Valentin Hottenroth, D.R.P. 340 212, Kl. 89i vom 12. Dezember 1919, ausgegeben 3. September 1921; Zus.-Pat. zum D.R.P. 309 150; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1040.

⁵⁾ J. E. Bauer-Tuchorze, Südd. Apoth.-Ztg. **61**, 20—21 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 748.

⁶⁾ Alfred Wohl, Franz. Pat. 519 691 v. 3. Juli 1920, ausgegeben 19. Juni 1921; Engl. Pat. 146 455 vom 3. Juli 1920, ausgegeben 4. August 1921.

⁷⁾ E. Heuser, Cellulosechemie **1**, 41 [1920]; Beilage z. Papierfabr. **18**, Chem. Centralbl. **1920**, IV, 508.

⁸⁾ A. Wohl u. H. Kruhl, Cellulosechemie **2**, 1—7, Beilage z. Papierfabr. **19**; Chem. Centralbl. **1921**, II, 1069.

⁹⁾ H. Ost, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **398**, 313 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, VI, 1293.

Behauptung Heß¹⁾, daß Cellulose eine Penta-Glucosidyl-Glucose sein soll, widerlegt¹⁾. Eingehende Versuche über Benzoylierung der Cellulose unter sehr verschiedenen Bedingungen haben Ost und Klein beschrieben²⁾.

Wird Cellulose mit Bromwasserstoff-Acetyl-bromid behandelt, so geht sie bald in Lösung, wird aber erheblich langsamer völlig aufgespalten als die Stärke. Wird die Reaktionsmischung nach mehreren Tagen aufgearbeitet, so lassen sich nur 40% des Cellulosezuckers in Form von Pentaacetyl-glucose gewinnen. Der Rest liegt in Form bromhaltiger Zucker vor, deren Natur wahrscheinlich einen Rückschluß auf die Struktur der Cellobiose zuläßt³⁾. Gibt mit Acetyl-bromid bei 30—40° etwa 20% Acetobromcellobiose. Die höchste Ausbeute ist gegen 40—50° zu erzielen, wobei schon glucosidische Bindungen recht kräftig gespalten werden⁴⁾. Bei der Behandlung mit Acetyl-bromid entsteht ein Produkt, das nach Abspaltung des Halogens und Reacetylierung β -Pentaacetylglucose liefert. — Mit Acetylchlorid wird Cellulose quantitativ in acetylierte Produkte umgewandelt, die angeblich zur Hälfte aus einem Gemisch einer Hexaacetylanhydrobiose mit einer Chlorpentaacetylanhydrobiose bestehen, dessen Zusammensetzung von der Dauer der Acetolyse abhängt. — Durch Behandlung mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid geht dieses Gemisch in eine einheitliche, krystallisierte Hexaacetylanhydrobiose über⁵⁾.

Propionylbromid wirkt lösend auf Cellulose, Benzoylbromid greift nur sehr langsam, Thionylchlorid auch in großem Überschuß überhaupt nicht an⁵⁾.

Verhalten gegen Alkalien. Die durch Chloricung gewonnene Strohcellulose kann von Xylan durch wiederholtes Auslaugen mit Natronlauge (6proz.) gereinigt werden; die Furfurolausbeute läßt sich aber nicht unter 1,95% herabdrücken, entsprechend 3% Xylan⁶⁾. Wird Holzcellulose mit verdünnter Natronlauge (1%)⁷⁾ genügend lange bei ca. 100° erhitzt, so verringert sich der Betrag der angegriffenen Cellulose immer mehr, und wird schließlich wahrscheinlich gleich Null. Die Lignocellulose wird nur teilweise oder überhaupt nicht durch verdünnte Natronlauge zersetzt⁷⁾. Beim Behandeln von Cellulose mit konzentrierten wässerigen Alkalien soll sich keine Cellulose-Alkaliverbindung bilden. Aus 31proz. NaOH hatte Kattun nach dem Auswaschen mit Alkohol durchschnittlich 11,2%, aus KOH 10—17% aufgenommen. Einwirkung von kalter mit Sauerstoff gesättigter Lauge auf Cellulose hat deutliche Bildung von Oxycellulose zur Folge; die Faser erleidet dabei eine Verringerung der Zerreißfestigkeit bis 80%⁸⁾. Die Aufnahme von Alkali durch Cellulose aus wässriger Lösung ist dadurch zu erklären, daß der Kattun ca. 100% Flüssigkeit zurückhält. — Behandelt man Kattun mit ausgekochtem heißen Wasser, dann mit siedender ausgekochter Lauge und schließlich wieder mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers, so verbleibt kein Alkali in der Faser⁹⁾. Das Ausziehen des Zellstoffs mit 17proz. Natronlauge und das Fällen der gelösten Stoffe mit Säure und Alkohol, das bisher nur zur Bestimmung der α -Cellulose (Normal-cellulose) gedient hat, kann auch zur Bestimmung der verschiedenen, neben diesen in Zellstoff enthaltenen Stoffe dienen⁹⁾. Durch diese Extraktion werden Stoffe, wie Oxycellulose, Hydrocellulose, Cellulosedextrine u. a., also Abbauprodukte der Cellulose, und Hemicellulosen wie Xylan und Mannan, von der α -Cellulose getrennt, ferner wahrscheinlich auch Pektinstoffe und Lignin, falls solche noch im Zellstoff vorhanden sein sollten, ebenso Harze und Pflanzenfette. Die Furfurol liefernden Bestandteile sind aber auch hierdurch noch nicht restlos entfernt. Von Hemicellulosen wurde außer dem Holzgummi bzw. Xylan, auch Mannan bzw. eine bei der Hydrolyse mit schwacher Salzsäure Mannose liefernde Hemicellulose gefunden. — Von den Abbauprodukten der Cellulose, die bei der Behandlung des Zellstoffs mit 17proz. Alkalilauge

¹⁾ Karl Freudenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 767—772 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 860.

²⁾ H. Ost u. Fr. Klein, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **393**, 313 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1293.

³⁾ Max Bergmann u. Franz Beck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1574—1578 [1921].

⁴⁾ P. Karrer u. F. Widmer, Helv. chim. acta **4**, 700 [1921].

⁵⁾ Kurt Heß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 2867 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 322.

⁶⁾ Emil Heuser u. Alfons Haug, Zeitschr. f. angew. Chemie **31**, 166—168 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 778.

⁷⁾ W. G. Harding, Journ. phys. chem. **25**, 201 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 822.

⁸⁾ F. H. Thies, Färber-Ztg. **24**, 393—395 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1855.

⁹⁾ F. Lenze, B. Pleus u. J. Müller, Journ. f. prakt. Chemie N. F. **101**, 213—264 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 1030.

gelöst werden, läßt sich die Oxycellulose durch Kochen der aus dem alkalischen Auszug mittels Säure gefällten Stoffe mit 5proz. Salpetersäure quantitativ bestimmen. Die Oxycellulose ist in 17proz. Lauge spielend löslich, gibt bei der Destillation mit Salzsäure Methylfurfur, das ein in Alkohol restlos lösliches Phloroglucid bildet¹⁾. Die Widerstandsfähigkeit reiner Baumwollcellulose gegen Hydrolyse usw. hängt wesentlich von ihrer Vorbehandlung ab²⁾. Charakteristisch für reine Baumwolle ist das sehr niedrige Reduktionsvermögen, daneben möglichst kleiner Aschengehalt und geringe Alkalilöslichkeit. Hydrocellulosen und Oxycellulosen sind nicht identisch, wenn sich auch in ihren Reaktionen nur graduelle Unterschiede finden. Eine Unterscheidung gelingt durch folgende Probe: Kocht man eine Hydrocellulose mit Alkali, so zeigt das Filtrat nach etwa $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen stärkeres Reduktionsvermögen als eine nur gleichgroße Probe des Ausgangsmaterials; kocht man aber Oxycellulose in gleicher Weise, so reduziert das Filtrat weit geringer als das Ausgangsmaterial. — Aus reiner Baumwollcellulose dargestellte Hydrocellulosen zeigten sehr deutliches Absorptionsvermögen für Kupfersulfat. Gegenüber Salzlösungen besitzt Baumwollcellulose ein Spaltungsvermögen. Charakteristisch ist das Verhalten gegen Aluminiumsalze. Unter gleichen Versuchsbedingungen betrug der Gehalt an Aluminium bei reiner Baumwolle 0,017%, bei Verbandwatte 0,043%, bei Sulfitzellstoff 0,08—0,12%. Für den Grad der Aufnahme ist die Konzentration sehr bedeutungsvoll; bei Sulfitzellstoff vergrößert die Bewegung der Lösung oder der Cellulose die Aufnahme von Aluminium. Reine Baumwolle zeigte nach 3stündigem Erhitzen mit Kochsalzlösung auf 180° noch keine Anzeichen für beginnende Lösung, dagegen war die Hydrolyse weiter fortgeschritten als beim Erhitzen mit Wasser allein. Das Färbvermögen des üblichen Baumwollkattuns wird durch Erhitzen mit konzentrierter Kochsalzlösung auf 120° nicht beeinflusst. Auch eine quellende Wirkung der Salze im Färbebad hat sich bis jetzt nicht nachweisen lassen²⁾.

Verhalten gegen oxydierende Agenzien. Eisenoxydtinten machen das Papier allmählich brüchig. Eisenoxyd gibt mit Cellulose eine krystallinische Verbindung³⁾. — Bei der Herstellung von Viscoseseide kann die Oxydation der Alkalicellulose durch Luft oder ein Oxydationsmittel (Hypochlorit, Peroxyd) und durch Verwendung geeigneter Katalysatoren sehr beschleunigt werden. Als solche werden Nickelsulfat oder Ferrosalze empfohlen. Wenn die oxydierende Wirkung ohne Katalysator = 100 gesetzt wird, so erhält man folgende Zahlen: Ni = 9, V = 22, Co = 28, Fe = 33, Ce = 42, Mn = 60, Cr = 77, Pb für sich = 200, Pb mit Mn = 45⁴⁾. Die Einwirkung von Ozon auf Cellulose hat Dorée⁵⁾ untersucht, dabei entsteht in geringen Mengen Celluloseperoxyd.

Bei längerer Einwirkung von 30proz. Wasserstoffsuperoxyd werden die meisten pflanzlichen Gespinnstfasern zunächst desorganisiert und dann unter Bildung von Glucose vollständig gelöst. — Als Zwischenstufe konnte durchweg ein Celluloseperoxyd festgestellt werden⁶⁾. In theoretischer Hinsicht ist Hypochlorsäure das Wesentliche für das Ansteigen der Kupferzahl, dies ergibt sich aus den hohen Zahlen in saurer und den niedrigen Zahlen in alkoholischer oder neutraler Lösung. Erhält man in diesen Fällen hohe Zahlen, so beruht das auf einer längeren Einwirkung, die die Oxydationsprodukte der Baumwolle in der Flüssigkeit anhäuft. In praktischer Hinsicht ergibt sich, daß man eine Chlorkalklösung ansäuern soll, um Hypochlorsäure freizumachen. Dazu ist Natriumhydrocarbonat zu teuer⁷⁾. — Auf Cellulose, mercerisierte Cellulose, Oxycellulose wirkt ClO_2 in wässriger Lösung nicht ein, weshalb sich ClO_2 zur inkrustenfreien Darstellung der genannten Stoffe eignet⁸⁾.

Baumwolle, welche durch Behandeln mit verdünnter H_2SO_4 eine erhöhte Affinität zu Methylenblau und eine geringere Affinität für Diaminblau erhalten hat, ist nicht oxydierte Cellulose, sondern enthält gebundenen S, welcher durch Waschen mit kochendem Wasser oder Alkali nicht entfernt wird. Die charakteristische Affinität von Chardonnetseide für basische

¹⁾ F. Lenze, B. Pleus u. J. Müller, Journ. f. prakt. Chemie N. F. **101**, 213—264 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 1030.

²⁾ Carl G. Schwalbe, Färber-Ztg. **24**, 433—437 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 2111.

³⁾ Karl Haerting, Kolloidzeitschr. **25**, 74 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 861.

⁴⁾ L. P. Wilson, Journ. Soc. Chem. Ind. **39**, [I] 177 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 545.

⁵⁾ Charles Dorée, Journ. Chem. Soc. London **103**, 1347 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1466.

⁶⁾ R. Haller, Textilforschung **2**, 79 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 544.

⁷⁾ H. Braid, Rev. gén. des mat. col. etc. **25**, 35 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 62.

⁸⁾ Erich Schmidt u. Erich Graumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1860—1873 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1473.

Farbstoffe beruht auf S oder H_2SO_4 . Die Affinität oxydierter Cellulose zu Leukomethylenblau ist sehr gering, sie ist deutlich bei dem H_2SO_4 -Produkt. Oxydierte Cellulose und mit H_2SO_4 behandelte Cellulose können durch Kochen mit schwachem Alkali und Färben mit einem direkten Farbstoff unterschieden werden¹⁾.

Derivate (Bd. II, S. 218; Bd. VIII, S. 67).

Hydrocellulose (Bd. II, S. 218).

Nach Ost und Bretschneider²⁾ sind die Hydrocellulosen als ziemlich einheitliche Abbauprodukte der Cellulose zu betrachten mit kleinerem Molekül.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Viscositäten sowohl wie die Acetylierungen beweisen, daß die beim Kochen der Girardschen Hydrocellulosen mit Kalkmilch verbleibende Rückstände³⁾ keine „Cellulose“ sind, sie sind im wesentlichen dasselbe, wie die ganzen, nicht gekochten Hydrocellulosen²⁾. Die Hydrocellulosen werden beim Trocknen bei 125–130° etwas verändert. Durch eine größere Zahl von Elementaranalysen ließ sich ein Unterschied in der Zusammensetzung zwischen gewöhnlicher Cellulose und Hydrocellulose nicht feststellen⁴⁾.

O. Hauser und H. Herzfeld⁵⁾ machten die Beobachtung, daß die Hydrocellulose bei andauerndem Auswaschen an die Waschflüssigkeit langsam reduzierende Substanz abgibt und an Gewicht verliert. Schon früheren Beobachtern war aufgefallen, daß das Gewicht der aus Baumwollcellulose erhaltenen Hydrocellulose kleiner ist, als das der angewandten Baumwolle, und sie führten diesen Umstand auf die sekundäre Bildung von Glucose zurück. Hauser und Herzfeld fanden dann weiter, daß die Hydrocellulose bei andauerndem Extrahieren mit Wasserdampf ihr Reduktionsvermögen allmählich verliert, während die Extraktionsflüssigkeit immer steigendes Reduktionsvermögen zeigt. Daraus geht hervor, daß nicht die gesamte Masse der Hydrocellulose das gleiche, eine einheitliche Substanz charakterisierende Reduktionsvermögen besitzt. — Die genaue Untersuchung zeigte dann, daß die Abnahme des Reduktionsvermögens einen ganz ähnlichen Verlauf nimmt, wie es nach den Gesetzen der Adsorptionsverbindungen zu erwarten ist. Anfänglich wird ein verhältnismäßig rascher Abstieg erzielt, der aber bei weiterer Reaktion immer mehr abnimmt, so daß schließlich eine Resteellulose übrigbleibt, die schwach reduziert und sich — bei zeitlich begrenztem Auskochen — anscheinend nicht mehr verändert.

Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt. In einer Schleicher und Schüllschen Extraktionshülse wurden etwa 12 g Hydrocellulose abgewogen. Um ein Herausspülen der feinverteilten Hydrocellulose aus der Hülse zu verhindern, wurde eine zweite, etwas weitere Hülse in der Mitte abgeschnitten und über die erstere gestülpt. — Der Rand der zweiten gegen die erste Hülse wurde durch Umwicklung mit einem Streifen gehärteten Filterpapier, das durch einen Platindraht festgehalten wurde, gedichtet. So vorbereitet, entläßt die Hülse auch bei langdauernder Extraktion keine Fasern in die Extraktionsflüssigkeit. Zur Extraktion wurde der gewöhnliche Soxhletsche Apparat benutzt mit der einfachen Veränderung, daß Kochkolben und Extraktionsapparat durch eine sehr lose umgelegte Hülse aus Asbestpapier gegen störende Temperatureinflüsse von außen geschützt werden. — Es ließ sich so leicht erreichen, daß das Abziehen der Extraktionsflüssigkeit einen vollkommen gleichmäßigen Gang annahm, wie durch vielfache Kontrolle festgestellt wurde.

Verwendet wurde Hydrocellulose, die aus Verbandwatte mit 3proz. Schwefelsäure nach Girard dargestellt war. Die Anfangskupferzahl des frischen Präparates war 5,4. — Man ließ nun den Extraktionsapparat je 12 Stunden kochen und entnahm dann der Hülse nach dem Abkühlen jedesmal eine Probe der Hydrocellulose zur Bestimmung der Kupferzahl.

¹⁾ Edmund Knecht u. F. P. Thompson, Journ. Soc. Dyers Colour. **37**, 270–272 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, II, 162.

²⁾ H. Ost u. R. Bretschneider, Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 422–423 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 946.

³⁾ Ost, Zeitschr. f. angew. Chemie **24**, 1892 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 1518.

⁴⁾ H. Ost, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **398**, 313 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II,

⁵⁾ O. Hauser u. H. Herzfeld, Chem. Ztg. **39**, 689 [1915].

	Stundendauer des Versuchs	Kupferzahl
I. Versuchsreihe	12	3,6
	26	2,3
	36	1,5
II. Versuchsreihe	9	4
	15	3,5
	50	1
III. Versuchsreihe	20	2,6
	44	1,3
	56	0,9
IV. Versuchsreihe	40	1,3
	70	0,8
	93	0,8

Diese Zahlen beweisen, daß die Hydrocellulose bestimmt uneinheitlich ist, und daß sie aus einem Adsorbens und einem adsorbierten, durch die Einwirkung der Säure entstandenen Bestandteil zusammengesetzt ist. Es fragt sich nun, was unter den adsorbierten Bestandteilen zu verstehen ist. Sie müssen jedenfalls aus der Baumwollcellulose entstanden, also Abbauprodukte derselben sein. — Es handelt sich wahrscheinlich um Glucose und Dextrine.

Die Einwirkung von reiner Salpetersäure auf Hydrocellulose hat eingehend Haeussermann¹⁾ untersucht.

Guignetcellulose.²⁾

Für die Darstellung der Guignetcellulose hat sich folgende Herstellungsvorschrift als zweckmäßig erwiesen:

5 g lufttrockene Verbandwatte werden in einem Porzellanmörser innerhalb einer Viertelstunde mit 85 cem Schwefelsäure von 50° Bé (= 62,5%) innig verrieben und die klebrige Masse 5 Stunden bei Zimmertemperatur unter öfterem Durcharbeiten sich selbst überlassen. Hierauf gibt man etwa 170 cem destilliertes Wasser hinzu, arbeitet gut durch und saugt auf einem Leinenfilter ab ohne Rücksicht auf die durch kolloide Löslichkeit bedingten Substanzverluste. Alsdann wird der Filtrerrückstand so lange mit destilliertem Wasser dekantiert, bis sich das Produkt als schwefelfrei erweist, wozu oft mehrere Tage erforderlich sind. Die schwefelsäurefreie Guignetcellulose kann ohne Zersetzung selbst bei Temperaturen von 105° getrocknet werden.

Von den Eigenschaften der Guignetcellulose ist besonders hervorzuheben das Verhalten der kolloiden Lösung, die selbst beim Kochen beständig bleibt, sich aber durch kleine Mengen von Säuren und Salzen sowie durch Zusatz von Alkohol ausflocken läßt. Beim Eindampfen der kolloiden Lösung zur Trockne wird ein Rückstand erhalten, der unter Quellung durch Wasser wieder völlig in kolloide Lösung übergeführt werden kann. Da die durch Elektrolyse bewirkte Koagulation reversibel ist, kann die Guignetcellulose als Emulsoid (Emulsionskolloid) angesprochen werden. Sie ist ein reversibles Hydrogel, das sich zum Hydrosol durch Wasser auflösen läßt.

Bemerkenswert ist ferner die geringe Hydrolysierfähigkeit der Guignetcellulose, durch die sie im Gegensatz zu den anderen durch starke Schwefelsäure darstellbaren Abbauprodukten der Baumwollcellulose steht. Die Zahlenwerte für diese Beständigkeit gegen Hydrolyse sind in der S. 314 gegebenen Tabelle enthalten. Der Widerstand gegen Hydrolyse bleibt auch dem durch Einwirkung von 60° (78%) oder 55° (69,9%) Schwefelsäure entstehenden pergamentartigen Produkt erhalten, einem Stoff, der sich darum wahrscheinlich besser als Pergament selbst zur Dialyse saurer Flüssigkeiten eignen dürfte. Dieses pergamentartige Produkt, das man als Guignetpergament kurz bezeichnen könnte, unterscheidet sich von der Guignetcellulose durch die Jod-Jodkaliumreaktion. Nur die Guignetcellulose, nicht aber das Guignetpergament bedarf eines Zusatzes von Schwefelsäure, wenn durch das Jodreagens Blaufärbung eintreten soll. Entgegen Guignets Angaben zeigt die Guignetcellulose beim Kochen mit Fehlingscher Lösung ein beträchtliches Reduktionsvermögen.

¹⁾ C. Haeussermann, Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, 456 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1295.

²⁾ Carl Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, 499 [1913].

Flechsigs Amyloid.¹⁾

5 g lufttrockene Verbandwatte werden in einem Porzellanmörser in die erkaltete Mischung von 30 g Schwefelsäure (92% H_2SO_4) und 10 g destillierten Wassers, also in 69 proz. Schwefelsäure eingetragen. Die Temperatur wird durch zeitweiliges Kühlen zwischen 6 und 30° gehalten. Das Eintragen dauert dann 1—2 Stunden. Man hat nach dieser Zeit eine grauweiße undurchsichtige, sirupförmige, klebrige Masse. Bei der Zugabe von destilliertem Wasser scheidet sich eine weiße flockige Masse aus, die teilweise milchig ist und beim Filtrieren zum großen Teil kolloid gelöst durch das Filter gesaugt wird. Ohne Rücksicht auf diese Verluste, wird durch Dekantieren schwefelsäurefrei gewaschen. Auf die Amyloidbildung ohne Einfluß ist die Erhöhung der Konzentration auf 71% oder Vergrößerung der Schwefelsäuremenge etwa 1 : 10 oder 1 : 6,5 statt 1 : 8. Das Flechsigsche Amyloid verträgt beim Trocknen wohl eine Temperatur von 95°, nicht aber die von 105°; es läßt sich trocken sowohl als Häutchen wie als Pulver erhalten. Das Flechsigsche Amyloid ist kolloid; auch getrocknetes Flechsigsamyloid kann in kolloide Lösung übergeführt werden. Diese Lösung ist durch Salz koagulierbar. Das Flechsigsamyloid ähnelt also in bezug auf kolloidchemische Eigenschaften der Guignetcellulose. Die Kolloidnatur der letzteren ist aber weit ausgeprägter.

Amyloid.

Ist in jugendlichen Pflanzenorganen ein vermutliches Zwischenprodukt bei der Bildung von Wandkohlenhydraten²⁾.

Die Pergamentcellulosen.¹⁾

Die Pergamentcellulosen, das vegetabilische Pergament, Amyloid unterscheiden sich von den beschriebenen Produkten wesentlich durch den Grad der Hydrolysierfähigkeit. Sie sind schwefelfrei und färben sich entgegen der Angabe von Flechsig mit Jod-Jodkalium auch ohne Schwefelsäurezusatz an. Die Pergamentcellulosen, aus Verbandwatte oder aus Filtrierpapier hergestellt, unterscheiden sich in einigen Eigenschaften wesentlich voneinander. Während Pergament aus Verbandwatte beim viertelstündigen Kochen mit 10 proz. Natronlauge zu etwa 70% in Lösung geht, ist ein Pergament aus Filtrierpapier nur zu 18% löslich. Während Filtrierpapierpergament kalte, verdünnte Fehlinglösung zu gleichem Betrage aufsaugt, ob es im feuchten oder trockenen Zustande mit der Lösung in Berührung gebracht wird, weicht beim Verbandwattepergament das Aufsaugvermögen des trockenen Produktes vom feuchten beträchtlich ab. Die Ursache mag darin liegen, daß Filtrierpapier aus Fasergemisch (Baumwolle und Flachs) zu bestehen pflegt, dann aber auch in der verschiedenen Form des Ausgangsmaterials, Vorbehandlung des Materials: Papier und lose Faser. Bei der losen Baumwollfaser handelt es sich um einseitig geschlossene Faserschläuche, bei den Papierfasern um meist an beiden Enden offene Bruchstücke von Fasern. Zur Darstellung der Pergamentcellulosen werden folgende Verfahren angewendet:

1. Eine abgewogene Menge Filtrierpapier wird bei Zimmertemperatur 20 Sekunden lang in 78 proz. Schwefelsäure eingetaucht, rasch herausgenommen, 10 Sekunden lang die Schwefelsäure abtropfen gelassen, dann in viel destilliertes Wasser gegeben und schwefelsäurefrei gewaschen.

2. 1 g lufttrockene Verbandwatte wird in 9 ccm Pergamentiersäure (78% H_2SO_4) in einer Porzellanschale eingetragen, nach 10 Sekunden die umgewandelte Masse in einen Kolben mit 200 ccm dest. Wasser gespült auf 250 ccm gestellt, worauf zur Bestimmung der Konstanten (Kupferzahl usw.) sofort mit Natronlauge neutralisiert wird. Hat man mit Pergamentcellulosen eine Bestimmung des Reduktionsvermögens durchgeführt und das festgehaltene Kupferoxydul durch Salpetersäure zur Auflösung gebracht, so zeigt sich, daß bloßes Auswaschen mit siedendem Wasser das Kupfer nicht völlig zu entfernen vermag.

Selbst bei neutraler Reaktion des Waschwassers zeigt der Faserrückstand beim Übergießen mit Ammoniak intensive Blaufärbung, also Anwesenheit von Kupfer. Ein abermaliges

¹⁾ Carl Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, 500 [1913].

²⁾ Hermann Ziegenspeck, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **37**, 273—278 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 923.

Ausziehen mit Salpetersäure ist erforderlich, um das Kupfer völlig zu entfernen. Dieses hartnäckige Festhalten von Kupfer tritt zwar bei den meisten Cellulosen auf, bei den Pergamentcellulosen aber besonders intensiv.

Ekströms Acidcellulose.¹⁾

Ekström hat bei der Holzverzuckerung durch Anwendung starker Schwefelsäure und baldige Wasserfällung ein Produkt erhalten, das er als Säure ansprach, wohl weil sich die in Wasser völlig unlösliche Substanz in Alkali gänzlich zur Auflösung bringen läßt. Das Produkt soll aldehydische Eigenschaften besitzen und ganz allgemein aus cellulosehaltigen Stoffen erhalten werden können. In den Ekströmschen Patentschriften fehlen nähere Angaben über die Darstellung. Nach folgender Vorschrift gelang es, identische Produkte zu erzeugen.

5 g lufttrockene Baumwolle werden in einem Porzellanmörser innerhalb $\frac{3}{4}$ Stunden in 18 g Schwefelsäure von 78%, also in Pergamentiersäure, eingetragen, die Masse mit 29 cm Wasser verdünnt und zwischen Leinen abgepreßt. Rührt man den Rückstand mit Wasser an, so erhält man bei wenig Wasser eine breiige, grauweiße Masse, bei viel Wasser pergamenthäutige Produkte. Reibt man mit destilliertem Wasser an, so bekommt man eine kolloide Lösung, die sich ähnlich wie gelöste Guignetcellulose und gelöstes Flechsigamyloid verhält. Wie Pergament färbt sich die Ekströmsche Acidcellulose ohne Schwefelsäure mit Jod-Jodkaliumlösung blau, sie ist wie das Flechsigamyloid nur bei 95°, nicht bei 105° beständig. Die Vermutung Ekströms, daß es sich um eine Säure handelt, ist unbegründet. Versetzt man eine kolloide Lösung (0,1 g) von dieser Acidcellulose mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge, so werden 0,65 cm verbraucht. Die annähernd gleichen Mengen Alkali, nämlich 0,55 cm, verbrauchen aber auch Guignetcellulose und Flechsigamyloid. Man müßte nach diesem Befunde alle drei genannten Stoffe als Säuren betrachten.

Mit sämtlichen vorbeschriebenen Stoffen sind quantitative Bestimmungen der hygroskopischen Feuchtigkeit, des Aufsaugevermögens für kalte verdünnte Fehlinglösung, des Reduktionsvermögens beim Kochen mit Fehlinglösung, des Hydrolysiervmögens und der Alkalilöslichkeit angestellt worden. Die gefundenen Werte sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Untersuchungsmaterial	Mittelwerte			Hydrolysiendifferenz	Wassergehalt in %		Ätzkalilöslichkeit
	Cellulosezahl	Korr. Kupferzahl	Korr. Hydrolysenz		95°	105°	
Brunssche Verbandwatte	0,23 ²⁾	0,20	2,7	2,5	—	5,2 ³⁾	8,6
Filtrier { Max Dreverhoff Nr. 311. . .	0,18 ²⁾	1,95	4,45	2,5	—	5,5	20,4
papiere { Schleicher & Schüll, Nr. 595 .	—	0,87	—	—	—	—	—
Lösliche Guignetcellulose	2,78	10,76	7,26	—3,5	—	2,4	70,1
Pergamentierte Guignetcellulose	0,018	18,8	20,5	1,7	—	4,5	73,3
Typisches Flechsigamyloid ⁴⁾	1,78	18,36	26,67	8,3	12,0	—	99,4
Echte Pergamentcellulose aus { Brunsscher Verbandwatte	0,56	7,11	17,63	10,5	—	9,3	70,1
losen aus { Dreverhoff Filtrierpapier	2,0 ³⁾						
	2,42						
	2,97	4,9	15,7	10,8	—	9,0	18,3
Ekströms Acidcellulose	2,43	11,2	30,4	19,2	7,0 ⁴⁾	—	100 ⁴⁾

Oxycellulosen (Bd. II, S. 222; Bd. VIII, S. 70).

Darstellung: Rudolf Adler⁵⁾ beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von salzfreier Oxycellulose. Die Salze der Oxycellulose werden mit auf die freie Oxycellulose indifferentem

¹⁾ Carl Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, 500 [1913].

²⁾ Cellulosezahl, bezogen auf luftgetrockenes, alle anderen Cellulosezahlen dagegen auf feuchtes Material.

³⁾ Mittelwert aus 17 Bestimmungen.

⁴⁾ Bezogen auf bei etwa 95° getrocknetes Material. Alle anderen Werte auf bei etwa 105° getrocknete Produkte.

⁵⁾ Rudolf Adler, D.R.P. 314 311, ausg. 9. September 1919; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 869.

Lösungsmittel, z. B. Alkohol, Äther, Ester, vermengt, hierauf eine Säure, deren entsprechendes Metallsalz in dem betreffenden Lösungsmittel leicht löslich ist, zugesetzt, mit dem Lösungsmittel in geeigneter Weise salzfrei gewaschen und die freie Oxycellulose zweckmäßig bei niedriger Temperatur getrocknet. Als Lösungsmittel sind die Alkohole geeignet. Methylalkohol löst erhebliche Mengen anorganischer Salze, z. B. Ammoniumnitrat und Kupfersulfat. Strontiumchlorid, Magnesiumchlorid, Magnesiumnitrat, Kupferchlorid, die fettsauren Salze, insbesondere die Acetate werden von Äthylalkohol reichlich aufgenommen. Für Nitrate und Chloride der Schwermetalle ist ein geeignetes Lösungsmittel Aceton, durch welches Kupfer-, Eisen-, Zinnchlorid, Kobaltnitrat, Zinknitrat u. a. gelöst werden. Äthylacetat, Amylacetat und gleiche, analoge Ester können Nitrate oder Chloride der Eisengruppe, insbesondere Eisenchlorid leicht extrahieren. Das Produkt ist trocken hart, durchscheinend, in Alkalien vollkommen löslich, und daraus durch Säure fällbar. Die Produkte finden Verwertung zur Herstellung von Celluloselösungen¹⁾. Durch Oxydieren von Filtrierpapiercellulose mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung konnte eine Oxycellulose erhalten werden, die stärker aldehydische Eigenschaften hat als die früher hergestellten²⁾.

Nachweis: Oxycellulosen vermögen Barium in einer ihrem oxydativen Abbau und somit ihrer Acidität entsprechenden Menge chemisch zu binden. Dieser Bariumgehalt läßt sich zur Erkennung der Oxycellulosen benutzen³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die durch Bildung von Oxycellulose gesteigerte Affinität der Baumwolle äußert sich am ausgeprägtesten bei Methylenblau⁴⁾. Eine ganze Reihe von basischen Farbstoffen, die nicht dem Methylenblautypus entspricht, wie Methylviolett, Brillantgrün, Bismarckbraun, Fuchsin usw. zeigen eine erhöhte Affinität für eine bestimmte Oxycellulose. Da die Begriffe Oxycellulose und Hydrocellulose Sammelnamen für sehr verschiedenartige Produkte sind, können die färbereischen Unterschiede dieser Umwandlungsprodukte recht erheblich sein und sind keine eindeutigen Ergebnisse zu erwarten. — Eine scharfe Trennung zwischen den beiden Körperklassen ist schon deshalb kaum möglich, weil der Oxydationsvorgang wahrscheinlich stets mit Hydrolyse verbunden ist⁵⁾.

Bancroft und Currie⁶⁾ verglichen die mit Kaliumpermanganat, Salpetersäure, Kaliumchlorat und Chlorkalk erhältlichen Oxycellulosen. — Die Cellulose war medizinische Watte, die mit verdünnter Natronlauge gereinigt war. Die mit verschiedenen Oxydationsmitteln erhaltenen Oxycellulosen verhalten sich sehr ähnlich. — Sie verändern beim Erhitzen in Luft auf 100° ihre Farbe nicht, bilden mit heißem Wasser eine gelatinöse Masse, lösen sich teilweise in Kalilauge oder Natronlauge mit gelber Farbe. Aus ihrer alkalischen Lösung mit Alkohol oder Säure gefällt, lösen sie sich nach erfolgter Dialyse leicht in Wasser. — In kochender Soda lösen sie sich zum Teil und sind in Wasser löslich, wenn man sie hieraus mit Alkohol fällt. — Wenn die Oxycellulose nicht zu lange erhitzt wird, reduziert sie Fehlingsche Lösung, doch kommt diese Eigenschaft wahrscheinlich nicht der reinen Oxycellulose zu. — Kupfer, Aluminium und Eisenbeizen werden nur schwach adsorbiert. Die Oxydation ist in allen Fällen unvollständig, so daß die Oxycellulose stets noch beträchtliche Mengen Cellulose enthält. — Die in der Literatur beschriebene α -Oxycellulose ist wahrscheinlich unveränderte Cellulose mit etwas Oxycellulose. β - und γ -Oxycellulose, die überwiegend das Oxydationsprodukt enthalten, unterscheiden sich wesentlich durch den Grad ihrer Dispersität⁶⁾. Die Furfurolabspaltung ist keine charakteristische Eigenschaft der Oxycellulosen, in bezug auf alkalische Resistenz, Kupferzahl und Acidität bestehen erhebliche Unterschiede. Aus den gefundenen Zahlen kann man unterschiedliche Typen von Oxycellulose ableiten, solche in denen der Säure- und solche in denen der Aldehydcharakter überwiegt. Ein Vergleich der Oxycellulosen mit den Hydrocellulosen ergibt, daß letztere hinsichtlich Alkaliresistenz und Acidität den Säurecharakter fast ganz vermissen lassen. Denitrierte Holzzellstoffe und denitrierte Nitrokunstseiden zeigen in ihrem chemischen Verhalten den Charakter von Oxycellulosen und Hydrocellulosen ungleich. Bei den denitrierten

¹⁾ Rudolf Adler, R.D.P. 314311, ausg. 9. September 1919; Chem. Centralbl. 1919, IV, 869.

²⁾ Edmund Knecht u. Leonhard Thompson, Journ. Soc. Dyers. Col. 36, 251 [1920]; Chem. Centralbl. 1920, III, 914.

³⁾ E. Becker, Zellstoff u. Papier 1, 3 [1921]; Chem. Centralbl. 1921, IV, 439.

⁴⁾ K. Gebhard, Chem.-Ztg. 37, 909 [1913]; Chem. Centralbl. 1913, II, 1259.

⁵⁾ E. Grandmougin, Chem.-Ztg. 37, 909 [1913]; Chem. Centralbl. 1913, II, 1259.

⁶⁾ Wilder D. Bancroft u. R. H. Currie jr., Journ. of phys. Chem. 19, 159—168 [1915]; Chem. Centralbl. 1915, II, 180.

Holzzellstoffen ist mehr der Oxycellulosen-, bei der Chardonnetseide mehr der Hydratcellulosen-charakter betont¹⁾.

Wird leicht oxydierte Cellulose unter Rückfluß mit überschüssigem direktem Baumwollfarbstoff und einer bekannten Menge Natronlauge gekocht, so zerstört die Oxycellulose stets Farbstoff, in manchen Fällen erheblich mehr als die zur Erzielung tiefer Färbungen erforderliche größte Menge. Die Oxycellulose blieb ungefärbt; wurde sie noch kurze Zeit mit frischer Farbstofflösung gekocht, so zeigte sich keine Färbung, obwohl die Kupferzahl von 11 auf 0,9 gesunken war. Direkte Farbstoffe von der Art des Primulins, die durch reduzierende Mittel nicht angegriffen werden, färben hoch oxydierte Cellulose sofort. Ein Versuch, ob durch längeres Kochen in dem Azofarbstoff die Oxycellulose sich vollständig beseitigen ließe, verlief positiv, aber erst nach längerem Kochen. Durch Behandeln mit Natronlauge allein lassen sich die färberischen Eigenschaften der Oxycellulose wieder herstellen, doch war die Konzentration höher als bei den Färberversuchen²⁾.

Alkalicellulose. Cellulose wird mit Wasser imprägniert, möglichst getrocknet und mit festem, pulverförmigem Ätzkali, nötigenfalls unter Kühlung durchgeknetet³⁾. Ein Apparat zur Herstellung von Alkalicellulose⁴⁾.

Natroncellulose (Bd. II, S. 225). Reiner Natronzellstoff wird aus Holz, Stroh usw. durch zweifachen Aufschluß mittels Alkalien und Säuren dargestellt. Der durch alkalischen oder neutralen Aufschluß erzeugte Natronzellstoff wird mit Gemischen von anorganischen und organischen Säuren oder deren Salzen weiter behandelt⁵⁾. Die Aufschließung wird durch Zusatz von Teerölen zu den Mischungen begünstigt⁵⁾.

Celluloseperoxyd (Bd. II, S. 226). Die Bildung dieser Verbindung in geringen Mengen bei der Einwirkung von Ozon auf Cellulose wurde von Dorée⁶⁾ beobachtet.

Cellulosenitrate, Nitrocellulosen (Bd. II, S. 226; Bd. VIII, S. 71).

Bildungsweise, Eigenschaften und Zusammensetzung⁷⁾.

Darstellung: Nitrocellulose aus Holzzellstoff⁸⁾.

Über das Verhalten der Cellulose gegen reine Salpetersäure hat Haeussermann⁹⁾ Versuche angestellt. — Sulfitzellstoff wird durch kalte konzentrierte Salpetersäure in mehr oder weniger stickstoffhaltige Produkte übergeführt. Z. B. gibt eine Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,495 ein Produkt mit 11,1% Stickstoff. Niedriger konzentrierte Säuren geben weniger Stickstoff enthaltende Substanzen, die in Alkoholäther nur teilweise löslich sind. Bei der Nitrierung muß auf den völlig gleichmäßigen Wassergehalt der Nitriersäure geachtet werden; Temperatur und Nitrierdauer, die leicht einzuhalten sind, haben geringere Bedeutung¹⁰⁾.

Cellulose wurde üblich nitriert, mit Wasser gewaschen und mit der Zentrifuge auf 20% Feuchtigkeit gebracht, dann bei 37° im Luftstrom weiter getrocknet. Es mußte mehr Waschwasser als 1 l auf 70 g Nitrocellulose (in der Technik übliche Menge), angewendet werden, nachdem weiteres Kochen mit Wasser und Alkohol nach längerer Zeit merklich noch Schwefelsäure auszog. Es wurde angenommen, daß die Säure teilweise eine feste Verbindung mit Cellulose eingeht¹¹⁾. Zu ihrer Bestimmung wurde 1 g Nitrocellulose in einer Platinschale mit säurefreiem Wasserstoffsuperoxyd durchfeuchtet und nach Zusatz von 4 cem NaOH (36° Bé) 5—6 Minuten auf dem Wasserbade verseift. Nach dem Abkühlen wurden zur klaren braunen Flüssigkeit 4—5 Tropfen Perhydrol zugefügt und bis zum vollständigen Entfärben (ca. 5 Minuten) erhitzt. Nach dem Abkühlen und mit HCl schwach angesäuert, filtriert, auf 100 cem aufgefüllt, wurden

¹⁾ Carl G. Schwalbe u. Ernst Becker, Zellstoff u. Papier **1**, 135—139 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1117.

²⁾ Edmund Knecht, Journ. Soc. Dyers Col. **37**, 76 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 859.

³⁾ L. Lilienfeld, Engl. Pat. 149 318 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 44.

⁴⁾ La Soie Artificielle Société Anonyme Française, Österr. Pat. 82 122 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 820.

⁵⁾ M. Müller, D.R.P. 323 744, Kl. 55b, ausgegeben 1920; D.R.P. 323 743; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 445, 446.

⁶⁾ Charles Dorée, Journ. Chem. Soc. London **103**, 1347 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1466.

⁷⁾ Haeussermann, C., Braunschweig 1914; Chem. Centralbl. **1914**, II, 904.

⁸⁾ Carl G. Schwalbe u. August Schrimpf, Zeitschr. f. angew. Chemie **27**, 662—664 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 277.

⁹⁾ C. Haeussermann, Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, 456 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1295.

¹⁰⁾ M. A. Hervé, Moniteur scient. **62**, 241—245 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 622.

¹¹⁾ E. C. Carron, Annales de Chim. analyt. appl. [II] **1**, 235—243 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 850.

5 cem 10proz. BaCl_2 -Lösung zugegeben und auf 20 cem eingengt, der Niederschlag aus-zentrifugiert (kommt mit der Mutterlauge in das Zentrifugierglas). — Nachweis von Salpetrig-säureestern: Die Hydrolyse mit Wasser bzw. konz. HCl ergaben einen Gehalt von 0,9—1,05%, bzw. 2,86—3,0% HNO_2 . Doch dürfte diese Menge nicht ursprünglich in der Nitrocellulose vor-handen gewesen sein, da eine energische Verseifung mit NaOH den Nitritgehalt bis 28% herauf-drückte, desgleichen gab die Einwirkung von H_2SO_4 , je nach der Dauer einen Gehalt von 0,91 bis 6,70% HNO_2 . Gemäß $4 \text{HNO}_3 + 4 \text{HNO}_2 + 6 \text{HCHO} = 6 \text{CO}_2 + 10 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{NO}$. Dem-entsprechend könnte man, im Falle daß Nitrocellulose Ester der salpetrigen Säure enthält, das Gasgemisch oxydieren und den nach Absorption von CO_2 und NO_2 bleibenden Stickstoff be-stimmen. Die Versuche waren noch nicht ganz eindeutig. — Äthylalkohol gelatiniert sehr leicht die Nitrocellulose, das Produkt ist unlöslich in Alkohol, Äther; in Ätheralkohol löslich bei 56°, in Chloroform löslich, sehr leicht löslich in kaltem Aceton. Bei der Einwirkung von überschüssigem Äthylalkohol scheiden sich Krystalle ab, die sich bei 18° bräunen und bei 250° noch nicht schmel-zen. Sie sind wenig löslich in kaltem Aceton, unlöslich in Wasser. Aus der Lösung in Aceton fällt die Nitrocellulose durch Zusatz von Wasser körnig aus und gibt bei der Laugenverseifung weniger HNO_2 , bei der H_2SO_4 -Verseifung die gleiche Menge HNO_2 , wie die unbehandelte Nitrocellulose¹⁾.

Verfahren zur Herstellung von Nitrocellulose, bei welchem nach dem Nitrieren und Ent-fernen der Hauptmenge der Nitriersäure deren Verdrängung durch Schwefelsäure erfolgt, da-durch gekennzeichnet, daß gekühlte Schwefelsäure verwendet wird²⁾.

Die Einwirkung starker Salpetersäure verläuft durchweg in 2 Stadien. Die erste, fast augenblicklich eintretende Reaktion besteht wahrscheinlich in der Bildung eines labilen Nitrats; bei der zweiten, verhältnismäßig langsam verlaufenden Reaktion bilden sich stabile Nitrate, deren Stickstoffgehalt bei längerer Berührung mit der Säure zunächst bis zu einem bestimmten Maximum wächst, von da ab wieder abnimmt und schließlich fast vollständig verschwindet. Der Grad der Einwirkung auf Cellulose hängt von der Konzentration der Säure, der Zeit und Temperatur ab; bei konstanter Konzentration verläuft die Reaktion bei höherer Temperatur rascher, so daß mit einer Säure der Dichte 1,415° das Maximum an gebundener Salpetersäure bei 31° nach 3 Stunden erreicht ist, während nach derselben Zeit bei 61° der ganze Stickstoff bereits wieder unter Bildung von β -Oxycellulose abgespalten ist. Die mit konzentrierter Sal-petersäure behandelte Cellulose zeigt eine erhöhte Affinität zu den Farbstoffen aller Klassen, welche diejenige mit Natronlauge mercerisierten Cellulose überwiegt³⁾.

Bestimmung: Bei der Analyse der Nitrocellulose nach Lunge mit Quecksilber und Schwe-felsäure, ist es zweckmäßig, zur Spülung des Nitrometerbeckers 85proz. Schwefelsäure anzu-wenden, die die Stickoxyde nicht löst⁴⁾ (im Gegensatz zur 94proz. Säure).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ist nach röntgenphotographischen Beobach-tungen amorph⁵⁾. Untersuchung verschiedener Nitrocellulosen im Polarisationsmikroskop⁶⁾.

Alle Nitrocellulosen sind Gemische, die sich durch fraktionierte Fällung z. B. aus Aceton durch Wasser oder wässrigem Aceton in verschiedene Bestandteile von gänzlich verschiedener Viscosität zerlegen lassen⁷⁾.

Um den Zusammenhang zwischen Viscosität und Konzentration von Lösungen einer expe-riimentellen Prüfung zu unterziehen, hat Baker⁸⁾ die Viscositäten verschiedener Cellulose-nitrate in Lösungen von Aceton, Ameisensäureäthylester, Essigsäureäthylester, Essigsäure-methylester, Essigsäurepropylester, Essigsäureamylester, Propionsäureäthylester, Buttersäure-äthylester, Acetäthyl-o-Toluidid, -o-Tolyl-äthyl-carbaminsäureäthylester und Phthalsäure-äthylester untersucht⁹⁾. Beiträge über Beziehungen zwischen Viscosität von Cellulosenitrat-lösungen und Nitrierprozeß, mit besonderer Berücksichtigung der Holzcellulose⁹⁾. Es zeigte

¹⁾ E. C. Carron, Annales de Chim. analyt. appl. [II] **1**, 235—243 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 850.

²⁾ Deutsche Gasglühlicht-A.-G., D.R.P. 302 494 vom 1916; ausgegeben 1920; Chem. Cen-tralbl. **1920**, IV, 490.

³⁾ Edmund Knecht u. Adolf Lipschitz, Journ. Soc. Chem. Ind. **33**, 116 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1557.

⁴⁾ M. A. Hervé, Moniteur scient. **62**, 241—245 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 622.

⁵⁾ R. O. Herzog u. W. Jancke, Naturwissensch. **9**, 320 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 287.

⁶⁾ Hans Ambronn, Kolloid-Zeitschr. **13**, 200 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 2175.

⁷⁾ J. Duclaux u. E. Wollmann, Bull. de la soc. chim. de France [4] **27**, 414 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 234.

⁸⁾ Frank Barke, Journ. of Chem. Soc. London **103**, 1653 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1856.

⁹⁾ G. Leysieffer, Kolloidchem. Beihefte **10**, 145 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 286.

sich, daß die Viscosität einer und derselben Nitrocellulose sehr verschieden ausfallen kann, je nach dem Mischungsverhältnisse von Alkohol zu Äther: die Viscosität erreicht bei einer bestimmten Nitrocellulose einen geringsten Wert (Optimum). Die Konzentration der Nitrocellulose hat auf diesen Wert wenig Einfluß, andererseits ist dieses optimale Verhältnis eine charakteristische Eigenschaft einer bestimmten Nitrocellulose. Von hervorragender Bedeutung für das optimale Verhältnis ist der Stickstoffgehalt der Nitrocellulose. Auch die geringste Viscosität ist eine charakteristische Eigenschaft einer bestimmten Nitrocellulose, deren Wert weitgehend von der Herkunft und Behandlung der Nitrocellulose abhängig ist¹⁾.

Die kolloidalen Lösungen von Nitrocellulose in reinem und wässrigem Aceton besitzen einen mit der Zeit wechselnden Wert für die innere Reibung. Durch Zusatz von Wasser wird die innere Reibung der Acetonlösung verringert, um durch ein Minimum hindurchzugehen. Auf die Lage dieses Minimums ist auch die Natur der Nitrocellulose von Belang²⁾. Einfluß des Verhältnisses Schwefelsäure : Salpetersäure auf die Zusammensetzung der Nitrocellulosen³⁾. Die Löslichkeit eines 12,95% Stickstoff enthaltenden Präparates hat Matteschat⁴⁾ bestimmt. Nitrocellulose löst sich leicht in Äthylidenverbindungen der aliphatischen Säuren⁵⁾. Absorbiert Salzsäure zuerst sehr begierig; nach einiger Zeit entwickeln sich rote Dämpfe, enthaltend ionisierbares Chlor⁶⁾.

Studien über die Zersetzung der Nitrocellulosen durch Säuren und Alkalien hat G. Meißner veröffentlicht⁷⁾.

Aus Cordit wurden durch Behandlung mit Kalk in Gegenwart von Pyridin Zersetzungsprodukte erhalten. Als hauptsächliche Reaktion ist nicht eine Hydrolyse oder Verseifung im gewöhnlichen Sinne anzunehmen. Nur Spuren von Glycerin wurden aufgefunden; dagegen ist das Calciumsalz der Oxybrenztraubensäure ein Hauptprodukt der Reaktion. Man kann annehmen, daß die Hauptreaktion eine Zersetzung des Nitroesters zu einem Keton oder Aldehyd und einem Nitrit an Stelle einer Hydrolyse zu Alkohol und Salpetersäure ist⁸⁾. Auf Cellulosenitrate wirkt Pyridin in der Wärme äußerst heftig unter Entwicklung von Stickoxyden. Wenn man eine Acetonlösung von Nitrocellulose mit einer Lösung von Kaliumpermanganat in Aceton langsam versetzt, so färbt sich die Lösung intensiv braun, wird viscos und erstarrt schließlich wie Gelatine⁹⁾. Diphenylamin bleibt mit Nitrocellulosen jahrelang unverändert, während Anilin in kurzer Zeit vollständig umgewandelt wird¹⁰⁾. Mit Pyridin wird Nitrocellulose (Kollodiumwolle) leicht gelatiniert und liefert mit größeren Mengen eine kollodiumartige viscos Flüssigkeit, die bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Tagen dünnflüssig wird. — Die Nitrocellulose wird also ebenfalls vollständig umgewandelt. Mit Wasser fällt aus der Lösung ein weißes amorphes Pulver, das durch Umfällen mit verdünnter Schwefelsäure aus alkoholischer Lösung gereinigt wird. Das Pulver ist leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, aber schwer löslich in Äther oder Benzol. Es beginnt gegen 165° sich zu bräunen und ist bei 250° fast schwarz. Es ähnelt in gewisser Beziehung dem Produkt von Berl und Fodor¹¹⁾, das aus Nitrocellulose mit Alkali erhalten wurde, ist aber von demselben anscheinend verschieden. — Die Verbindung ist unlöslich in Ammoniak, aber löslich in Alkalien, reagiert leicht mit Phenylhydrazin¹⁰⁾.

Die Verarbeitung der Nitrocellulose zu Celluloid I. Allgemeine Bemerkungen über die zweckmäßigste Herstellung von Nitrocellulose, die zur Celluloidfabrikation gebraucht wird¹²⁾.

¹⁾ William Howieson Gibson u. Robert Mc Call, Journ. Soc. Chem. Ind. **39**, 172—176 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 661.

²⁾ Irvine Masson u. Robert Mc Call, Journ. Chem. Soc. London **117**, 819—823 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 662.

³⁾ M. A. Hervé, Moniteur scient. [5] **8**, II, 193 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 298.

⁴⁾ A. Matteschat, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **9**, 105 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 2095.

⁵⁾ Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, D. R. P. Nr. 281 373, Kl. 22h; Chem. Centralbl. **1915**, I, 235.

⁶⁾ B. Oddo, Gazz. chim. ital. **49** [II], 127—139 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 323.

⁷⁾ G. Meißner, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **8**, 252 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1208.

⁸⁾ Th. M. Loury, K. C. Browning u. J. William, Journ. Chem. Soc. **117**, 552 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 422.

⁹⁾ A. Angeli, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **30**, 259 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 762.

¹⁰⁾ A. Angeli, Gazz. chim. ital. **49**, [I], 159 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 753.

¹¹⁾ Berl u. Fodor, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen, **5**, 254 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 874.

¹²⁾ Gummi-Ztg. **34**, 911 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 372.

Physiologische Eigenschaften: In Wasser eingelegt, kann in Gegenwart von Mineralsalzen als C-Quelle für Pilze dienen¹⁾.

Decanitrocellulose. Absorbiert HCl zuerst sehr begierig; nach einiger Zeit entwickeln sich rote Dämpfe, enthaltend ionisierbares Chlor²⁾.

Hendecanitrocellulose. Absorbiert HCl zuerst sehr begierig; nach einiger Zeit entwickeln sich rote Dämpfe, enthaltend ionisierbares Chlor²⁾.

Weitere Derivate der Cellulose (Bd. VIII, S. 75).

Nitroacetylcellulose. Durch Behandeln von Kollodiumwolle mit Essigsäureanhydrid erst bei gewöhnlicher Temperatur und dann durch Kochen unter Entwicklung von Stickoxyd entsteht ein Produkt, das nach der Analyse Tetraacetyloctanitrocellulose, $C_{24}H_{28}O_5$ ($ONO_2)_8(OCO \cdot CH_3)_4$ wäre, nach den Mol.-Gewichtsbestimmungen aber bei niedriger Konzentration der Formel $C_6H_7O_2(ONO_2)_2(OCO \cdot CH_3)$ entspricht. Strohgelbe, leicht pulverisierbare Substanz, wenig leicht löslich in Essigester, Eisessig, Aceton und Pyridin, sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol, Ligroin und Petroleumäther. Wird von Alkohol und Äther gelatinirt, in geringer Menge gelöst. Weißes Pulver aus Eisessig + Wasser. Schrumpft bei 175°, zersetzt sich bei 184,5°. Verbrennt heftig mit orangegelber Flamme, löslich in Laugen und konz. H_2SO_4 . Färbt sich mit H_2SO_4 und Jodjodkalium schön gelb. Reduziert Fehlingsche Lösung nicht³⁾.

Celluloseformiate. Können löslich gemacht werden mit Hilfe von Bichromaten⁴⁾.

Acetylcellulosen (Bd. II, S. 229; Bd. VIII, S. 76). Einige Ansichten über die Chemie der Acetylcellulosen, vom kolloidchemischen Standpunkte⁵⁾.

Zur Darstellung acetonlöslicher Acetylcellulosen⁶⁾. Man erhält die besten Ergebnisse, wenn man das Acetylierungsgemisch aus Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid und Eisessig gleichzeitig dem möglichst fein verteilten Zellstoff zusetzt und niedere Temperaturen vermeidet. Je größer die spezifische Oberfläche, desto gleichmäßiger verläuft die Acetylierung. Baumwolle verhält sich günstiger als Zellstoff; Kunstseide setzt der Einwirkung des Anhydrids den größten Widerstand entgegen⁷⁾. Verfahren zur Herstellung eines Celluloseacetats aus Cellulose und Essigsäureanhydrid in Gegenwart eines Katalysators, wie z. B. Sulfurylchlorid oder eines Gemisches von Zinkchlorid und Phosphortrichlorid. Die Reaktion wird unterhalb 20° durchgeführt ohne Verflüssigung des Reaktionsgemisches. Es entsteht eine glasklare, feste Gallerte⁸⁾.

D.R.P. 301 139 ist dadurch gekennzeichnet, daß man die mit Salpetersäure und Nitrobenzol gewonnenen Derivate in Celluloseester überführt. — Die vorbehandelnde Reaktion mit HNO_3 und $C_6H_5NO_2$ ist leicht zu regeln und das Endprodukt hat deshalb immer eine gleichmäßige Beschaffenheit⁹⁾.

Geheimes Verfahren von J. O. Zdanowich¹⁰⁾ zur Darstellung von Celluloseacetaten.

Das Verfahren besteht in dem Ersatz der Schwefelsäure durch eine organische Säure, insbesondere der Chloressigsäure in statu nascendi durch Zusatz eines Halogens zu der Acetylierung. Das Erzeugnis ist eine klare, farblose viscose Lösung. Aus Wasser fällt das Acetat als farblose durchscheinende Masse aus. Das Acetylierungsgemisch ist mehrere Tage ohne Änderung

¹⁾ Th. Bokorny, Allgem. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **56**, 1645—1647 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 895.

²⁾ B. Oddo, Gazz. chim. ital. **49**, II, 127—139 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 323.

³⁾ B. Oddo, Gazz. chim. ital. **49** [II], 140—145 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 323.

⁴⁾ Internat. Celluloseester-Gesellschaft, D.R.P. 267 630, ausgegeben 25. November 1913; Chem. Centralbl. **1914**, I, 206.

⁵⁾ Gustavus J. Esselen jr., Journ. of industr. a. engin. chem. **12**, 801 [1920]; Chem. Centralbl. **III**, 820.

⁶⁾ Knoll u. Co., D.R.P. 305 885 vom 23. Mai 1918; (Zus. zu Pat. 293 467, 293 904, 303 681; Chem. Centralbl. **1918**, I, 499); Chem. Centralbl. **1918**, II, 236; D.R.P. 306 523, 26. Juni 1918; Chem. Centralbl. **1918**, II, 325.

⁷⁾ W. Nauck, Cellulosechemie **2**, 61 [1921], Beilage zu Papierfabr. **19**; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 603.

⁸⁾ Verein für chemische Industrie, Mainz, Schweiz. Pat. 87 761 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 821.

⁹⁾ Akt.-Ges. für Anilin-Fabr., D.R.P. 301 139 vom 6. Oktober 1917; Chem. Centralbl. **1917**, II, 714.

¹⁰⁾ J. O. Zdanowich, Moniteur scient. [5] **10**, 158—160 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 669.

haltbar und kann unmittelbar zum Spinnen oder zur Erzeugung von Filmen verwendet werden. Bemerkenswert ist die geringe Viscosität der Lösung dieser Acetate¹⁾.

Darstellung nach Böeseken, Berg und Kerstjens²⁾. Dabei benutzt man als Katalysator solche Verbindungen, die mit den Alkoholen wenig beständige Verbindungen liefern³⁾ Schwefelsäure ist ein sehr guter Katalysator. Jodwasserstoff wirkte besser als Bromwasserstoff, und dieser besser als Chlorwasserstoff. Die Wirkung des Katalysators ist vom Essigsäureanhydrid als auch von der zu acetylierenden Substanz abhängig. Sie verfahren nach D.R.P. der Farbenfabriken von Bayer & Co. 159 524 und erhielten die Acetylhydrocellulose als ein in Wasser, Alkohol und Äther unlösliches Pulver. Die Acetylzahl war ca. 2. Als Katalysatoren waren wirksam H_2SO_4 , HBr , HJ , Acetyljodid, Pyridin, Diäthylamin, Al-Sulfat , HCl , CH_3COCl und $\text{KCN} + \text{HCl}$; $\text{KCNS} + \text{HCl}$ und HCN waren ohne Wirkung. Cl_2 zeigte eine schwache Wirkung. Am besten wirkte H_2SO_4 , nachher folgen HJ , CH_3COJ , HBr . — Es tritt bei Gegenwart von viel H_2SO_4 auch eine Sulfatolyse ein. — Den Grad der Hydrolyse kann man aus der Formel: $\text{Acetylzahl} = 100 (3n + 2) / 48n + 17$ berechnen.

1 Mol. $[(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_n - (n-1)\text{H}_2\text{O}]$ verbindet sich mit $(3n + 2)$ Mol. Essigsäure. Unter Hydrolyse ist Acetolyse zu verstehen. — Böeseken, Berg und Kerstjens bezweifeln die Existenz von Mono- und Diacetaten.

Mittlere Acetylierungsgeschwindigkeiten *) bei Cellulose

Katalysator	Menge	Temper.	Geschwindigkeit
H_2SO_4	0,1 Mol.	14°	± 20
HBr	0,1 Mol.	25°	0,8
HS	0,1 Mol.	ca. 18°	1
CH_3COJ	0,1 Mol.	18°	0,8

*) In 1 Stunde.

Knoll⁴⁾ behandelt Cellulose mit organischen Säureanhydriden in Gegenwart von esterschwefelsauren Salzen. — Wagner⁵⁾ acetyliert die durch Einwirkung von Essigsäure auf Cellulosen gewonnene niedrig acetylierte Cellulose weiter, mit einer Menge Essigsäureanhydrid, die kleiner ist als das doppelte Gewicht der zu acetylierenden Cellulose. Es werden so aus den in fast allen Lösungsmitteln unlöslichen, niedrig acetylierten Cellulosen Produkte erhalten, die in bekannten Mitteln zur Lösung gebracht werden können. Gleichzeitig wird der Vorteil erreicht, daß weniger Essigsäureanhydrid gebraucht wird als bei den üblichen Verfahren und daß dann, wenn Katalysatoren zur Anwendung gelangen, kleinere Mengen derselben erforderlich sind. Die Produkte zeichnen sich durch die Eigenschaft aus, daß sie unmittelbar ohne besondere Nachbehandlung in Aceton löslich sind⁵⁾. Bei Zugabe geringer Mengen von Schwefeldioxyd und Chlor zum Acetylierungsgemisch wird eine farblose, gelatinöse Lösung erhalten⁶⁾. Wird die Temperatur, die nach Zugabe von 200 g Essigsäure mit so wenig Chlor, daß die Säure schwach gefärbt ist, zu 50 g Filtrierpapier nach kurzem Stehenlassen auf Zusatz von 250 g Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefeldioxyd sofort ansteigt, unter 65° gehalten, so besteht der gebildete Ester hauptsächlich aus Cellulosediacetat. Bei Zugabe gleicher Mengen Schwefeldioxyd und Chlor besteht das acetylierte Produkt zum größten Teil aus Cellulose-triacetat, besonders bei einer Temperatur über 65°. Die Ausscheidung des Celluloseacetats wurde durch Zugabe von Chloroform und Aceton zur Reaktionslösung und Zugabe eines Überschusses von Wasser zum Gemisch vorgenommen, worauf sich der Ester nach Abdestillieren des flüchtigen Lösungsmittels in Form eines feinen weißen Pulvers abscheidet, das säurefrei gewaschen werden kann.

Die Analyse acetonunlöslicher Celluloseacetate wird wie folgt ausgeführt. Eine gewogene Menge Acetat wird in Aceton gelöst, der Ester in der Kälte durch Schütteln mit einer abgemessenen

¹⁾ J. O. Zdanovich, Journ. of industr. a. engin. chem. **12**, 1173 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 532.

²⁾ J. Böeseken, J. C. v. d. Berg u. A. H. Kerstjens, Rec. trav. chim. Pay-Bas **35**, 320—345; Chem. Centralbl. **1916**, II, 173.

³⁾ Böeseken, Berg, Kerstjens, Rec. trav. chim. Pay-Bas **33**, 202 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 322 u. Rec. trav. chim. Pay-Bas **31**, 350 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 400.

⁴⁾ Knoll & Co., D.R.P. Kl 120, Nr. 272 121 vom 20. Dezember 1911 [24. März 1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1385.

⁵⁾ Engelhard Wagner, Berlin, D.R.P. 299 181, Kl. 120 vom 4. März 1914, ausgegeben am 29. Januar 1920.

⁶⁾ W. Leigh Barnett, Journ. Soc. Chem. Ind. **40**, 81—101 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 146.

nen Menge $\frac{1}{20}$ n-Natronlauge in einer verschlossenen Flasche zersetzt, die Lösung nach 24stündigem Stehen mit Wasser verdünnt und das überschüssige Alkali mit $\frac{1}{20}$ n-Schwefelsäure gegen Phenolphthalein zurücktitriert¹⁾. Über Analyse und Untersuchung der Acetylcellulosen hat Barthélemy²⁾ publiziert. —

Während Acetylcellulose in reinem Wasser oder absolutem Alkohol fast gar nicht quillt, tut sie es in Gemischen von Wasser mit Alkohol oder mit anderen organischen Flüssigkeiten sehr stark³⁾.

Positive Lösungsmittel der Celluloseacetate sind: Flüssiges Ammoniak, flüssiges Schwefeldioxyd, flüssige Cyanwasserstoffsäure, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Aceton, Methyläthylketon, Suberon, Acetonitril, Propionitril, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Formamid, Äthylformiat, Äthylloxalat, Äthylmalonat, Äthylacetessigester, Anilin, Phenylhydrazin, o-Toluidin, Piperidin, Pyridin, Tetrachloräthan, Nitrobenzol mit gewissen Zusätzen, Nitromethan, Cyclohexanon, Guajacol, Chloroform. Ein Gemisch von Wasser und absolutem Alkohol löst beim Kochen reichlich, beim Abkühlen findet fast vollständige Ausscheidung statt. Negative Lösungsmittel sind flüssige Luft, flüssiges Äthylen, flüssiger Schwefelwasserstoff, Benzol, Toluol, Terpentin, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlormethan, Alkohol, Äther, Äthylchlorid, Acetal, Nickelcarbonyl. Versuche über die Löslichkeit der Celluloseacetate, welche bei der kalten alkalischen Verseifung 54% Essigsäure ergaben, führten zur Auffindung positiver Lösungsmittel, welche Celluloseacetate gelatinieren und dann ohne Erwärmen in ein klares, homologes Sol überführen⁴⁾. — Man verwendet Furfurol, seine Homologen oder Derivate für sich, oder in Mischung mit anderen Lösungs- oder Verdünnungsmitteln zum Lösen oder Gelatinieren von Nitro- oder Acetylcellulosen⁵⁾. Verfahren zur Herstellung von Celluloseacetatlösungen und -massen⁶⁾.

Darstellung ihrer alkoholischen Lösungen in Gegenwart von Zinntetrachlorid und Antimontrichlorid⁷⁾.

Acetonunlösliche Acetylcellulosen werden mit Essigester, Benzol, Aceton, Alkohol, Amylalkohol, Äthylenbromid, Acetylentetrachlorid, Cyclohexanon und anderen beim Erhitzen auf Temperaturen über 100° in völliger Abwesenheit von Wasser und ohne Gegenwart eines Katalysators in leicht lösliche Acetylcellulosen umgewandelt. Spätere Versuche zeigten, daß einige Katalysatoren diese Umwandlung beschleunigen können, doch muß jede starke verseifende Wirkung vermieden werden, da der Prozeß der Umwandlung eben durch entsprechende Erwärmung vor sich gehen soll. Als Katalysatoren erwiesen sich gut neutrale oder saure Salze. Verseifung findet erst im späteren Verlauf der Reaktion ganz allmählich statt, aber ohne Abbau des Cellulosemoleküls⁸⁾.

Zwecks Herstellung flüssiger Lösungen von Acetylcellulosen ist nicht erforderlich alkoholische Salzlösungen zu verwenden, sondern man kann auch wässrige Lösungen von Metallsalzen verwenden, wenn die Lösungen konzentriert sind. — Beim Verdünnen mit Wasser oder anderen Fällungsmitteln scheidet sich die Acetylcellulose sofort in Form von gallertartigen Massen oder von Flocken wieder ab. Die Acetatschichten lassen sich dadurch zum Erstarren bringen, daß man die Lösungen auf Flächen aufträgt oder Gegenstände in dieselbe eintaucht oder Formen bzw. Vertiefungen, die durch Prägnungen und Gravur oder auf sonstige Weise hergestellt sind, mit den Lösungen ausfüllt, und diese alsdann mit Wasser oder einem anderen Fällungsmittel im Überschuß in Berührung bringt. — Die Acetatschicht erstarrt dann in Form der Unterlage oder des umhüllten Gegenstandes, so daß sich auf diese Weise sowohl festhaftende Überzüge sowie auch geformte Gegenstände, Platten, Folien, Hohlkörper, Reliefs, Gewebe- oder Tüllimitationen usw. herstellen lassen. — Solche Acetylcelluloselösungen entstehen auch, wenn man die Metallsalzlösungen gleichzeitig mit solchen Mengen niedrig oder hochsiedender

¹⁾ W. Leigh Barnett, Journ. Soc. Chem. Ind. **40**, 81—101 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 146.

²⁾ Henri Barthélemy, Moniteurscient. [5] **3**, II, 549 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1617.

³⁾ E. Knoevenagel, Kolloidchem. Beihefte **13**, 193 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 466.

⁴⁾ H. J. H. Fenton u. A. S. Berry, Proc. Cambridge Philos. Soc. **20**, Teil 1, 16 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 668.

⁵⁾ G. Bonwitt, Engl. Pat. 519 586; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 654.

⁶⁾ Henry Dreyfus, Amer. Pat. 1 363 763 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 421.

⁷⁾ Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., D.R.P. 268 647, ausgegeben 23. Dezember 1913; Chem. Centralbl. **1914**, I, 317.

⁸⁾ E. Knoevenagel, Zeitschr. f. angew. Chemie **27**, 505—509 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 961.

Lösungsmittel auf Acetylcellulose einwirken läßt, die an sich die Acetylcellulose in der Kälte nicht zu lösen vermögen¹⁾.

Über die Löslichkeit der Acetylcellulosen in Chloroform und Aceton berichtet H. Ost²⁾. Die guten hochmolekularen Primäracetate der Cellulose von technischer Brauchbarkeit sind sehr verschieden, ihre chemische Zusammensetzung und ihre physikalischen Eigenschaften betreffend. Das ideale Endprodukt der Acetylierung, das reine Triacetat mit 62,5% Essigsäure erhält man mit Chlorzink als Katalysator und bei langer Einwirkungsdauer. Abkürzung der Veresterung bei höheren Temperaturen führt leicht zu Molekülzerkleinerung durch Acetolyse. Das Triacetat löst sich in reinem, leichter in alkoholhaltigem Chloroform, nicht aber in Aceton. Mit Schwefelsäure bleibt die Acetylierung unvollständig. Die Essigsäuregehalte erreichen nur 59—61,5%, einige Zehntelprocente sind als Sulfoacetate vorhanden; niedrige Temperatur, zum Beispiel viertägiges Acetylieren bei 10° mit 5—10% H_2SO_4 , führt am besten zum Ziel. Mit der Acetylierungszeit steigt der Gehalt an Essigsäure und sinkt der an gebundener H_2SO_4 ; aber bei Verlängerung der Einwirkungszeit und noch mehr bei Erhöhung der Temperatur bewirkt H_2SO_4 einen stärkeren acetolytischen Abbau, als $ZnCl_2$. Weit gemäßigter als mit freier H_2SO_4 verlaufen Veresterung und Acetolyse mit der an schwache Basen gebundenen Säure, z. B. mit Methylaminsulfat. Die Zusammensetzung der Methylaminsulfatacetate gleicht der der H_2SO_4 -Acetate: sie pflegen noch reicher an Sulfoacetat zu sein. Essigsäurearme reine Acetate sind als Primäracetate schwer erhältlich; mit unzureichendem Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ bleibt ein Teil der Cellulose unangegriffen und der veresterte Anteil nähert sich in der Zusammensetzung dem Triacetat; ebenso bei ungenügender Acetylierungsdauer. Leicht entstehen aber ungesättigte Ester mit wenig auch mit viel Essigsäureanhydrid bei reichlichem Vorhandensein von H_2SO_4 - oder Methylaminsulfatkatalysator; die Essigsäure sinkt bis zum Gehalt des Diacetats (48,8%) selbst unter 40%, aber bei gleichzeitig gebundener H_2SO_4 von 2,3, ja bis 7%. Diese gemischten Ester von schleimiger Beschaffenheit können beim Ausfällen mit Wasser eine teilweise Verseifung erleiden, sie lösen sich nur zum Teil oder nicht in Chloroform, quellen damit stark auf, lösen sich aber mit steigendem H_2SO_4 -Gehalt in Alkohol und schließlich in Wasser. Während reine Cellulose-triacetate in Pulver oder Filmform jahrelang haltbar sind und von kochendem Wasser nicht angegriffen werden, spalten die sulfoacetathaltigen sämtlich mit kochendem Wasser H_2SO_4 ab, und die daran reichen verseifen sich auch bei trockenem Aufbewahren unter Verlust von Essigsäure. Alle primären Celluloseacetate geben an reines Aceton lösliche Anteile ab, am wenigsten die $ZnCl_2$ -Triacetate, viel die mit Methylaminsulfat hergestellten Präparate, oft 50 bis über 80% ihres Gewichtes. Bei allen Primäracetaten ist die Löslichkeit in Aceton keine bleibende „echte“; die Acetonfilme werden zum zweiten und dritten Male nur unvollständig wieder gelöst und umgekehrt können in Aceton unlösliche Anteile als Chloroformfilme wieder teilweise löslich werden. Umlagerungen sind dabei nicht im Spiel. Die Acetate erinnern hier an die löslichen Stärken. Die Löslichkeit in Chloroform bleibt, soweit vorhanden, überall bestehen. — Alle hochmolekularen Celluloseacetate sind als Ester schwach abgebauter Hydrocellulosen aufzufassen. Aus Hydrocellulose selbst bilden sich die Ester etwas leichter als aus Cellulose, sie geben Filme erster Güte, stehen in der Viscosität ihrer Lösungen den $ZnCl_2$ - und Methylaminsulfat-Celluloseacetaten etwas nach, aber nicht den mit H_2SO_4 als Katalysator bereiteten Celluloseacetaten. — Kein Primäracetat ist löslich in Aceton, sondern nur einzelne Sekundäracetate, welche stets durch teilweise Verseifung jener entstehen und ärmer an Essigsäure und fast frei von H_2SO_4 sind. 10proz. wässrige Mineralsäuren verseifen leicht bei 20°, 1proz. bei 100°, aber auf diesem Wege erhielt H. Ost keine in Aceton löslichen Produkte. Echte und bleibende Acetonlöslichkeit ist zuerst von Miles und dem D.R.P. 252 706 durch teilweise Verseifung essigsäurearmer und schwefelsäurereicher Primäracetate mit wenig säurehaltigem Wasser, erzielt worden. Das D.R.P. 297 504 verwendet mit Erfolg neben Wasser statt der freien H_2SO_4 Bisulfat oder an schwache Basen gebundene Säure wie Methylaminsulfat. Ausgezeichnete in Aceton lösliche Acetate lassen sich aus allen Acetaten herstellen durch längeres Erhitzen mit 95proz. Essigsäure; Erhitzen mit Anilin oder mit Phenol, mit oder ohne Wasser, gibt sehr brauchbare Produkte. Die Acetonlöslichkeit ist an keinen bestimmten Verseifungsgrad gebunden, die Grenzen der Essigsäuregehalte schwanken zwischen 57,6—50,9%. H. Ost hält die Annahme Knoevenagels³⁾ und der Patente Knolls für irrtümlich.

¹⁾ Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Leverkusen, D.R.P. Kl. 22h, Nr. 281 374; Chem. Centralbl. **1913**, I, 235.

²⁾ H. Ost, Zeitschr. f. angew. Chemie **32**, 66—70; 76—79, 182—189 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 795.

³⁾ Knoevenagel, Zeitschr. f. angew. Chemie **27**, 505 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 961.

Die wichtigsten flüchtigen Lösungsmittel für Acetylcellulosen sind Aceton, Methyl- und Äthylacetat, Methyl- und Äthylformiat, Acetylentetrachlorid-Alkoholgemisch, Eisessig, Methylalkohol-Benzolgemische. Nicht flüchtige Lösungsmittel, sog. Weichmachungs- oder Gelatinierungsmittel sind: Benzylalkohol, Triacetin, Eugenol, Furfurol. Ausgangsmaterialien der Fabrikation: Baumwollcellulose, Leinenpapier usw.¹⁾

Nach Franz Steimmig²⁾ werden Acetylcelluloselösungen hergestellt, indem als Lösungsmittel Furfurol allein, oder gemischt mit anderen Flüssigkeiten benutzt wird, die für sich allein die Acetylcellulose nicht vollständig zu lösen brauchen. Vorzugsweise kommt in Betracht die in Aceton lösliche Acetylcellulose und die chloroformlösliche Acetylcellulose mit Furfurol zusammen verwendet. Die obigen Flüssigkeiten, sowie Alkohol, Essigester, Methylalkohol, Chloräthyl, Benzol, Toluol verändern nicht das Lösungsvermögen des Furfurols.

Nach dem Dreyfusverfahren entstehen primäre Acetylierungsprodukte, die dauernd in Aceton zu hochviscosen Lösungen löslich sind und sich dadurch von anderen acetonlöslichen Acetaten unterscheiden, die durch sog. Verseifung aus chloroformlöslichen primären Acetaten entstanden sind oder als primäre Acetate erhalten werden³⁾. Mehrere primäre acetonlösliche Celluloseacetate sind tatsächlich bekannt, aber sie haben nicht den technischen Wert der nach dem Dreyfusverfahren gewonnenen. — Dieses läßt sich so führen, daß ein Primäracetat entsteht, das in Chloroform und Alkoholchloroform unlöslich ist und sich in verdünntem Aceton löst. Setzt man die Acetylierung fort, so bleibt das primäre Produkt unlöslich in Chloroform, wird löslich in Alkoholchloroform und ist löslich in Aceton. — Ebenso wenn man nach dem Dreyfusverfahren Cellulose und die Reaktionsprodukte in Suspension acetyliert, z. B. mit Benzol als Verdünnungsmittel. Unterbricht man die Acetylierung in fortschreitenden Stufen der Reaktion, so kann eine Reihe Acetate isoliert werden, die hydratisiert und dehydratisiert in Aceton löslich sind. Diese Primäracetate sind direkte Acetylierungsprodukte und nach ihren physikalischen Eigenschaften richtige Celluloseester. — Die Acetonlöslichkeit bleibt, auch wenn man unendlich oft wieder in Aceton löst. — Andererseits beruht die Acetonlöslichkeit sekundärer Produkte, die durch sog. Verseifung chloroformlöslicher Primäracetate entstanden sind, nicht nur auf Acetylbspaltung, sondern auf Veränderungen des Cellulosekomplexes durch längere Einwirkung. Die Acetonlöslichkeit der nach dem Dreyfusverfahren erhaltenen Primäracetate ändert sich bei weiterer Behandlung oder „Reifung“ der Acetylierungsprodukte, sekundäre oder andere Derivate werden weniger verändert. Auch das Morksche Verfahren der Acetylierung liefert ohne Lösung der Acetate in der Reaktionsmischung acetonlösliche Acetate, sie sind löslich in Chloroform und geben wenig viscose Lösungen³⁾.

Cellulose wird mit einem Gemisch aus Wasserstoffsuperoxydlösung und wässrigem Alkalimetallhydroxyd behandelt, das Produkt durch Auswaschen vom Alkali befreit und acetyliert. Man erhält eine Lösung von Acetylcellulose⁴⁾. Bei sonst gleichen Bedingungen ist ein Celluloseacetat um so besser, je besser es sich ohne Zersetzung hält. Acetate mit großer Menge gebundener Schwefelsäure zersetzen sich rasch. Der Zersetzungspunkt eines Acetates, aus dem auf seine Hitzebeständigkeit geschlossen werden kann, zeigt auch seine Beständigkeit beim Lagern⁵⁾. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und p-Bromphenylhydrazin auf die Di- und Triacetate der Cellulose werden Hydrazone erhalten. Schreibt man diesen Estern die Molekulargröße $[C_6H_7O_2(CH_3 \cdot CO_2)_n]$ zu, so muß das Phenylhydrazon auf Grund seines Stickstoffgehaltes und das Bromphenylhydrazon auf Grund seines Stickstoff- und Bromgehaltes einen Rückschluß auf den Wert der Molekulargewichte gestatten. Die Versuche ergaben voneinander sehr abweichende Resultate⁶⁾. Aus acetylierter Cellulose gewinnt man bei der Phosphorpentabromidsplattung Aceto-1-6-dibromglucose, aber keine Aceto-1-monobromglucose⁷⁾.

Die Acetylzahl der Acetylcellulosen ist beim Eintreten der Acetonlöslichkeit selbst bei Anwendung von Bisulfaten in Gegenwart von Wasser noch kaum heruntergegangen. Die Kup-

¹⁾ MM. Clément u. Rivière, Bull. soc. encour. ind. nation. **117**, 238—244 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 511.

²⁾ Franz Steimmig, D.R.P. 307 075, ausgegeben am 29. September 1919; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 913.

³⁾ Cross u. Bevan, Journ. of Soc. Dyers. Col. **36**, 19 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 542.

⁴⁾ W. F. Scheele u. H. M. Specht, Amer. Pat. 1 379 699; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 585.

⁵⁾ Abel Caille, Caoutchouc et Guttapercha **17**, 10577—10578 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 421.

⁶⁾ W. L. Barnett, Journ. Soc. Chem. Ind. **40**, 61 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 618.

⁷⁾ P. Karrer u. Alex. P. Smirnoff, Hôlv. chim. acta **5**, 189 [1922].

ferzahl der löslichen Acetylcellulose ist nicht höher, sondern niedriger gefunden worden, als für die unlösliche Acetylcellulose¹⁾.

Celluloseacetat und seine Anwendung. Beschreibung der Eigenschaften, der Verwendung²⁾. Celluloseacetat und seine industriellen Anwendungen. Zusammenfassende Abhandlung³⁾. Verfahren zur Herstellung von Celluloseestermassen⁴⁾. Verfahren zur Herstellung von Lederersatz aus Celluloseestern⁵⁾.

Acetonlösliche Acetylcellulosen werden mit Mischungen aus geringen Mengen von Alkohol oder anderen nichtlösenden Flüssigkeiten und ebenfalls geringen Mengen von die Acetylcellulose erst im Überschuß lösenden, hochsiedenden flüssigen oder festen Lösungsmitteln mechanisch miteinander verarbeitet, zweckmäßig unter Erwärmung, wobei man harte, plastische Massen erhält⁶⁾.

Die aus Acetylcelluloseestern und Resorcinmonoacetat (Schmelzpunkt 50°) gewonnenen Massen werden bei Wärmezufuhr weich und sind in diesem erweichten Zustand formbar; die Form bleibt beim Wiedererkalten bestehen⁷⁾. — Zur Herstellung von Lösungen, Films, künstlichen Fäden usw. vermischt man Celluloseacetat mit hochsiedenden Lösungs- bzw. Plastifizierungsmitteln, wie Benzol-monomethyl-sulfonamid, oder seinen Homologen und niedrigsiedenden Stoffen, sowie Triphenylphosphat, Mono-, Di-, Trimethylharnstoff, Triäthylharnstoff, gegebenenfalls fügt man Farb- und Füllstoffe hinzu⁸⁾.

Cellulosebutyrate. Vor der Esterifizierung wird die Cellulose mit einem Katalysator, H_2SO_4 , in Gegenwart von Essigsäure behandelt. Nach dem Entfernen des Überschusses wird mit einem Gemisch von Buttersäureanhydrid und Buttersäure verestert, bis das Produkt die gewünschte Löslichkeit besitzt. Cellulosebutyrat ist löslich in Chloroform, Acetylen-tetrachlorid, Aceton, Essigester, Phenol, heißem Alkohol, heißem Benzol und Solventnaphtha, Alkohol-Benzol und Alkohol-Tetrachlorkohlenstoff⁹⁾.

Cellulosephthalat¹⁰⁾. Für die Darstellung ist die Gegenwart eines Kondensationsmittels (etwa $ZnCl_2$) nötig. Phthalsäurediäthylester wirkt nicht veresternd, ist aber als Lösungsmittel geeignet. Die Optimaltemperatur ist für die Veresterung 70°. Der Veresterungsgrad nimmt nach 24stündigem Erhitzen nicht mehr zu. Phthalsäureanhydrid verdrängt nicht die Acetyl- oder Nitrogruppe aus Acetyl- oder Nitrocellulose. Es tritt 1 Mol. Phthalsäure auf 8 Mol. $C_6H_{10}O_5$ in das Cellulosemolekül ein.

Cellulosebenzoate. Eine eingehende Beschreibung der Versuche zur Darstellung von Benzoylverbindungen der Cellulose unter sehr verschiedenen Bedingungen und wechselnden Ausgangsmaterialien haben Ost und Klein¹¹⁾ publiziert.

Phenylcarbamidsäureester der Cellulose¹²⁾. Beim Erhitzen von getrockneter Baumwollcellulose mit Phenylisocyanat und Pyridin entsteht eine kolloidale Lösung des Phenylcarbamidsäureester der Cellulose.

Alkylcellulosen. Zusammenfassende Literaturangaben¹³⁾.

Man behandelt entweder die Ausgangsstoffe nach vorheriger Imprägnierung mit Ätzkalilösung, mit alkylierenden, arylierenden oder alkarylierenden Mitteln, ohne die überschüssige Ätzkalilösung zu entfernen und ohne sie einer für die Bildung von Alkalicellulose erforderlichen längere oder kürzere Zeit dauernden Reifung zu unterwerfen, oder die Ausgangsstoffe

1) E. Knoevenagel, Zeitschr. f. angew. Chemie **27**, 505—509 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 961.

2) A. Caille, Caoutchouc et Guttapercha **17**, 10477 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 372.

3) M. Deschiens, Chim. et Industr. **3**, 591 [1920].

4) G. Leyzieffer, Engl. Pat. 156 752 [1911]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 822.

5) Gustav Ruth u. Erich Asser, D. R. P. 332 866 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 822.

6) Arthur Eichengrün, Berlin-Grünwald, D. R. P. 287 745 vom 27. November 1910 [30. Sept. 1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 864.

7) Knoll & Co., D. R. P. 298 806, Kl. 39 b vom 14. März, ausgegeben 7. Januar 1920.

8) H. Dreyfus, Engl. Pat. 154 334 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 575.

9) G. J. Esselen u. H. S. Mork, Engl. Pat. 167 143 vom 9. März 1921; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1440.

10) Harold A. Levey, Journ. of industr. a. engin. chem. **12**, 742—743 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 212.

11) H. Ost u. F. Klein, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **398**, 313 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1293.

12) Paul Emile Charles Grissedet, Amer. Pat. 1 357 450 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 961.

13) Wedorf, Kunststoffe **10**, 113 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 753.

werden unmittelbar in Gegenwart von 15 Teilen einer 30—50 proz. Ätzkalilösung mit den ätherifizierenden Mitteln behandelt¹⁾. — Niedrig alkylierte Cellulosen werden bei Abwesenheit von Wasser weiter alkyliert, indem man das bei der Alkylierung von Cellulose erhaltliche Reaktionsgemisch entwässert und dann weiter alkyliert²⁾. Zur Darstellung von Alkyl- oder Aralkyläthern der Cellulose knetet man 1 Mol. Cellulose mit 4 Mol. Natronlauge und dem gleichen Gewicht Wasser, setzt bei 40—55° 1—2 Mol. Diäthylsulfat (oder andere Alkylierungsmittel) hinzu, hierauf gibt man wieder 4—6 Mol. pulverisierte Natronlauge und 2—3 Mol. Diäthylsulfat, dann nochmals 4—6 Mol. Lauge und 2—2,5 Mol. Diäthylsulfat zu und wäscht mit Wasser³⁾. Im Anschluß an die Ausführungen von Wedorf wird auf das D.R.P. 322 586 der Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. hingewiesen⁴⁾. Die Metallverbindungen, insbesondere Alkaliverbindungen der Cellulose werden mit Halogenalkylen behandelt. Die Celluloseäther entstehen als Kolloide, unlöslich in Wasser, Alkalilaugen und verdünnten Säuren, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen dienen zur Herstellung von Filmen, Kunstseiden usw.⁵⁾. Man läßt auf Cellulose die Halogenester des Glykols oder anderer mehrwertiger Alkohole in Gegenwart von Alkalien einwirken. Cellulose wird z. B. mit 50 proz. NaOH unter allmählichem Zusatz von Äthylenchlorhydrin und pulverisiertem NaOH bei 0° geknetet. An Stelle des Äthylenchlorhydrins kann man Äthylen-Propylenchlorid, Glycerinchlorhydrin, Epichlorhydrin verwenden⁶⁾.

Zur Bestimmung der Viscosität von Celluloseäthern sind die Verfahren von Valenta und von Cochius geeignet, sowie das Verfahren von Deschiens⁷⁾. Zu dem letzteren wird das Viscosimeter von Ostwald benutzt. Als Vergleich dient die Viscosität des Glycerins von 30° Bé, bei 15°, deren Wert gleich 100 gesetzt wird. Um das Viscosimeter damit zu eichen, wird es fast völlig in einen Thermostaten von 15° versenkt und mit Glycerin bis gerade oberhalb der tieferliegenden größeren der beiden Kugeln des Viscosimeters gefüllt. Nach 15 Minuten bestimmt man sehr genau die Lage des unteren Randes des Meniscus oberhalb der größeren Kugel, saugt dann mittels des Saugstutzens des anderen Schenkels das Glycerin in diesem hoch bis über die Marke, die sich da oberhalb der kleineren der beiden Kugeln des Apparates befindet. Nun ist der Apparat zur Untersuchung fertig. Diese geschieht, indem man das Glycerin wieder in die größere Kugel zurückfließen läßt. Man bestimmt die Zeitpunkte, in denen der untere Rand des Meniscus die Marke oberhalb und eine Marke unterhalb der kleineren der beiden Kugeln des Apparates erreicht. Der dazwischenliegende Zeitraum, in Sekunden gemessen, gilt als Einheit und wird gleich 100 gesetzt. In gleicher Weise geschieht die Bestimmung mit einer Lösung eines Celluloseäthers. Eine solche zu Vergleichszwecken hergestellte Lösung besteht immer aus 6 g des betreffenden, vorher bei 100—105° getrockneten Celluloseäthers und 100 ccm des Lösungsmittels. Es ist hierbei darauf zu achten, ob eine völlige Lösung eintritt oder Teile in kolloidaler Suspension verbleiben; Sicherheit darüber kann man durch Zentrifugieren oder Filtrieren gewinnen. Genaue und vergleichbare Ergebnisse kann man allein bei völliger Lösung erhalten.

Äthylcellulose. Ist nach röntgenphotographischen Beobachtungen amorph⁸⁾. Kurt Heß und Walter Wittelsbach acetylierten eine Äthylcellulose. Dabei besteht das Reaktionsgemisch in der Hauptsache aus Triäthylidiacetylglucose. Die wasserunlöslichen Teile des Sirups sind acetylierte Äthylcellulosedextrine⁹⁾.

Um bei der Acetolyse der Äthylcellulose eindeutige Resultate zu erhalten, muß man die Äthylierung der Cellulose unter Luftabschluß ausführen. Man erhält dann Produkte der Zusammensetzung: $C_6H_9O_3(O \cdot C_2H_5)_2$, welche bei der Acetolyse eine $CO \cdot CH_3$ -Gruppe aufnehmen. — Durch Verseifung dieser Acetate mit methylalkoholischem Ammoniak gewinnt man Depoly-

¹⁾ L. Lilienfeld, Engl. Pat. 163 016, 163 017, 163 018; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 586.

²⁾ L. Lilienfeld, Österr. Pat. 83 400; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 513.

³⁾ Henry Dreyfus, Engl. Pat. 164 374, 164 375, 164 377 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 883.

⁴⁾ O. Luchs, Kunststoffe **10**, 145 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 753.

⁵⁾ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Co., D.R.P. 322 586, Kl. 12o, ausgegeben 1920; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 416.

⁶⁾ Henry Dreyfus, Engl. Pat. 166 767 vom 13. Mai 1920, ausgegeben 18. August 1921; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1140.

⁷⁾ Maurice Deschiens, Rev. des prod. chim. **23**, 503 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 461.

⁸⁾ R. O. Herzog u. W. Jancke, Naturwissenschaften **9**, 320; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 287.

⁹⁾ Kurt Heß u. Walter Wittelsbach, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 232 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 233.

merisate von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials. Diese reduzieren Fehlingsche Lösung nicht, besitzen keine Quellbarkeit, lösen sich spielend in organischen Lösungsmitteln und liefern bei einer Konzentration von 1,5% Molekulargewichte von 800—900.— Die Präparate bestehen demnach aus höchstens 4 Glucoseresten, die, je nach Lösungsmittel und Konzentration zeigen. — Die Polymerisation soll nach Heß von einer Isomerisation begleitet sein. — Bei hinreichend langer Acetolyse wird alles Ausgangsmaterial über die Dipolymerisate in destillierbare acetylierte Äthylzucker verwandelt. Durch Verseifung derselben mit methylalkoholischem Ammoniak wurde ein nicht krystallisierender, nach der Äthylzahl vorwiegend aus Diäthylglucose bestehender Sirup erhalten, aus dem sich geringe Mengen Triäthylglucose isolieren ließen. — Diäthylcellulose läßt sich im Vakuum teilweise destillieren¹⁾. Bei der Depolymerisation der Äthylcellulose durch Acetolyse entsteht angeblich ein Tetraäthylbioseanhydrid²⁾. Liefert mit Acetylbromid bei achttägigem Aufbewahren neben bromhaltigen äthylierten Zuckern mit festgebundenem Br Bromacetyläthylglucose³⁾.

Methylierte Cellulose⁴⁾. Cellulose, Kaliko und Baumwolle werden längere Zeit mit etwas mehr als 2 Mol. Natronlauge auf 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ in 15 proz. wässriger Lösung durch Dimethylsulfat in ein Produkt verwandelt, das die Zusammensetzung $C_{12}H_{19}O_9 \cdot O-CH_3$ zeigte, der Cellulose sehr ähnlich ist, weil es sich leicht in Kupferoxydammoniak und in salzsaurer Zinkchloridlösung löst. — Bei der Einwirkung eines Gemisches aus 4 Teilen Essigsäureanhydrid und Essigsäure und einer Spur Schwefelsäure gibt es das Acetylderivat $C_{12}H_{14}O_9(OCH_3) \cdot (C_2H_3O)_5$. — Bei weiterer Einwirkung von 15 proz. Natronlauge und Dimethylsulfat wird das Produkt der ersten Methylierung in die Verbindung $C_4H_9O_4 \cdot O-CH_3$ übergeführt, das ein Acetylderivat: $C_6H_7O_4-(OCH_3)(C_2H_3O)_2$, sowie bei der Einwirkung von Natronlauge und Schwefekohlenstoff ein Xanthat liefert, aus dem beim Erhitzen der wässrigen Lösung eine methylierte Viscose zurückgewonnen wurde. — Die weitere Methylierung des zweiten Produktes führt zu einer Substanz $C_{24}H_{35}O_{15}(OCH_3)_5$, die bei der Acetylierung in $C_{24}H_{28}O_{15}(OCH_3)_5(C_2H_3O)_7$ umgewandelt wird. Bei der fortschreitenden Methylierung werden die trockenen Substanzen horniger im Aussehen, weniger löslich in Kupferoxydammoniak und unlöslich in salzsauerm Zinkchlorid. Bei der wiederholten Behandlung mit Alkali sowie bei den Acetylierungen treten Verluste an Methoxyl und noch andere Veränderungen ein⁴⁾. Die Zusammensetzung der Produkte der fortschreitenden Methylierung der Cellulose muß als zufällig angesehen werden, da bei der Wiederholung der Versuche andere Werte für den Methoxylgehalt gefunden wurden. — Bei der sechsten Behandlung von Cellulose mit konzentrierter Natronlauge und Dimethylsulfat entsteht ein Produkt, das zu einem guten Teil in Wasser löslich ist; der unlösliche Teil enthält etwa 24—26% Methoxyl und liefert bei der Hydrolyse mit kalter konzentrierter Salzsäure amorphe Mono- und Dimethylglucose, krystallisierte Trimethylglucose, eine Spur Tetramethylglucose und vielleicht auch Glucose. — Die Bildung von Trimethylglucose als höchst methyliertes Produkt stimmt mit der Ansicht überein, daß die Cellulose auf je 6 Kohlenstoffatome drei freie Hydroxylgruppen enthält. Die wahrscheinlich einheitliche Trimethylglucose enthält die Methyle in β , γ , ϵ oder β , ϵ , ζ -Stellung, denn sie liefert kein Osazon und ist von der β , γ , ϵ -Trimethylglucose (siehe dort) verschieden⁵⁾. — Für die Bereitung einer hochmethylierten Cellulose wurde die mit Natronlauge getränkte Baumwolle mit Methylsulfat behandelt. Durch Wiederholung des Prozesses konnte ein Produkt mit 44,6% Methylgehalt gewonnen werden. Dieser Wert liegt in der Nähe des für Trimethylcellulose berechneten. Die Löslichkeit der methylierten Cellulose in Schweitzers Reagens scheint mit steigendem Methoxylgehalt abzunehmen. Die bis zu obigem Grenzwert methylierte Cellulose entsteht nahezu quantitativ und ist völlig unlöslich in Schweitzers Reagens, Alkohol, Aceton und Chloroform und scheint homogen zu sein⁶⁾.

¹⁾ Kurt Heß, Walter Wittelsbach u. Ernst Meßmer, Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 449 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 322.

²⁾ Kurt Heß u. Walter Wittelsbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 3232 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 324.

³⁾ Kurt Heß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 2867 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 322.

⁴⁾ William Smith Denham u. Hilda Hoadhouse, Journ. Chem. Soc. **103**, 1735 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1857.

⁵⁾ William Smith Denham u. Hilda Woodhouse, Journ. Chem. Soc. **105**, 2357—2368 [1914].

⁶⁾ W. S. Denham, Journ. Chem. Soc. London **119**, 77 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 892.

Dimethylcellulose¹⁾. (28,1% OCH_3), dargestellt nach den Angaben von Woodhouse und Denham, gibt bei der Destillation unter 10—15 mm 50% methylierte Produkte, darunter Dimethylälvoglucosan.

Trimethylcellulose¹⁾ (43,7% OCH_3) gibt bei der Destillation bei 1—2 mm eine Substanz mit 42,3% OCH_3 . Die gleichzeitig entstandenen Gase haben folgende Zusammensetzung: 43,4% Kohlensäure, 28,9% Kohlenstoffoxyd, 0,15% Sauerstoff, 3,1% ungesättigte Kohlenwasserstoffe, 23,2% Methan.

Cellulosexanthogenat (Bd. II, S. 231; Bd. VIII, S. 79). Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Alkalicellulose in Gegenwart eines als Katalysator wirkenden Oxyds oder Hydroxyds (Fe, Ni, CO). Bei dieser Oxydation entsteht ein in Natronlauge unlösliches Produkt²⁾. Verfahren zur Darstellung von Cellulosexanthogenat durch Erhitzen von aus Rohviscose erzeugtem wasserunlöslichem Xanthogenat. Das Produkt wird mit Wasser gründlich ausgewaschen und nachher in Alkaliläugen aufgelöst. Die erhaltenen alkalischen Lösungen können wochenlang bei 18—22° stehen ohne daß Gerinnung stattfindet³⁾.

Aus Alkalicellulose kann man mit Oxydationsmitteln wie Sauerstoff, löslichen Peroxyden oder Hypochloriten ein zur Erzeugung von Cellulosexanthogenat geeignetes Produkt darstellen⁴⁾.

Die Bestimmung des Reifegrades der Viscose kann durch Ermittlung der Koagulationsgeschwindigkeit der Viscose ausgeführt werden. — Die Methode beruht darauf, daß der Reifegrad titrimetrisch durch Messen der für sofortige Koagulation einer Viscoselösung bestimmter Zusammensetzung benötigten Kubikzentimeter des Koagulationsmittels bestimmt wird. Als Koagulationsmittel läßt sich verdünnte Essigsäure, besser aber ein vom Ätznatrongehalt weniger abhängiges Koagulationsmittel wie Chlorammoniumlösung oder Ammoniumsulfatlösung verwenden. — Wichtig für die titrimetrische Koagulation ist der zu wählende Verdünnungsgrad der Viscoselösung, und es sind für die Reifebestimmung stets gleiche Temperaturen einzuhalten⁵⁾.

Haltbare Viscoselösungen werden zubereitet⁶⁾, indem man den Viscoselösungen Amid- und Imidgruppen enthaltende oder durch Umsetzung solche Gruppen bildende Stoffe zusetzt. Dies Verfahren wird auch dadurch gekennzeichnet, daß Harnstoff, Harnstoffderivate, Cyanamid, Dicyanamid, Guanidin, Guanidinderivate, Säureamide, Urethane, Cyanate, Thioharnstoff, Senföle und Kondensationsprodukte der dafür geeigneten, genannten Körper mit Aldosen verwandt werden. Die Haltbarkeit der Viscoselösungen wird dadurch sehr erhöht. Es gibt auch noch nach Wochen gute Fäden, sie sind aber gegen Wasser, besonders bei einem Formaldehyd enthaltenden Fällungsbad sehr empfindlich⁶⁾.

Viscose besitzt, trotzdem die Cellulose darin aufgelöst ist, eine Krystallstruktur⁷⁾. Cellulosexanthogenat ist nach röntgenphotographischen Beobachtungen krystallinisch⁸⁾. Verfahren zur Herstellung von Fäden aus Viscose⁹⁾. Viscose kann nach der Koagulation in der Hitze mit Öl, Fett, Paraffin usw. getränkt werden¹⁰⁾. Verfahren zur Darstellung von Viscosefäden¹¹⁾.

Celluloseessigsäure¹²⁾. Wird macerierter Zellstoff in Gegenwart von Ätzalkalien mit Chlor-essigsäure (oder Homologen dieser Säure) in Reaktion gebracht, so resultieren Lösungen, in

¹⁾ Joseph Reilly, *Helv. chim. Acta* **4**, 616—621 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 946.

²⁾ Courtaulds Limited, L. Ph. Wilson, D.R.P. 323 785, Kl. 12o; *Chem. Centralbl.* **1920**, IV, 446.

³⁾ L. Lilienfeld, D.R.P. 323 891, Kl. 29 b; *Chem. Centralbl.* **1920**, IV, 446.

⁴⁾ Courtaulds Limited, W. H. Glower, L. Ph. Wilson, D.R.P. 323 784, Kl. 12o, ausgegeb. **1920**; *Chem. Centralbl.* **1920**, IV, 446.

⁵⁾ Valentin Hottenroth, *Chem.-Ztg.* **39**, 119—121 [1915].

⁶⁾ Rudolf Linkmeyer u. Hans Hoyer mann, D.R.P. 312 392, ausgegeben 7. Oktober 1919; *Chem. Centralbl.* **1919**, IV, 1017.

⁷⁾ R. O. Herzog u. Willi Jancke, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **53**, 2162 [1920].

⁸⁾ R. O. Herzog u. W. Jancke, *Naturwissenschaften* **9**, 320 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, IV, 287.

⁹⁾ Heinrich Lange, Gustav Walther, *Österr. Pat.* 81 937 [1920]. — Benno Borzykowski, *Schweiz. Pat.* 87 368 [1920]. — Emile Bronnert, *Schweiz. Pat.* 87 535 [1920]; 87 536 [1920]; 87 736 [1920]. — Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., *Schweiz. Pat.* 87 369 [1920]. — Léon Leduc, Henri Jacquemin, *Société Anonyme des Soiries de Maraumont*, *Österr. Pat.* 82 163 [1920]; *Chem. Centralbl.* **II**, 821—822.

¹⁰⁾ H. Gaßmann, *Engl. Pat.* 155 211 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1921**, **II**, 672.

¹¹⁾ Charles A. Huttinger u. Edward Rittenhouse, *Amer. Pat.* 1 367 603; *Chem. Centralbl.* **1921**, **II**, 642.

¹²⁾ Deutsche Celluloid-Fabrik, D.R.P. 332 203 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, **II**, 672.

welchen die Alkalisalze der Celluloseessigsäure gelöst sind. Die freie Säure bildet ein weißes, faseriges Produkt, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien. Gibt mit Kupfer, Blei und Aluminium unlösliche Salze.

Desoxine. Verbindung $C_{22}H_{16}O_4Br_4$ (?) Entsteht durch zweimaliges Behandeln von gepulvertem und in Wasser suspendiertem Desoxin (aus Cellulose) mit Brom¹⁾. Das Rohprodukt wird mit Benzol extrahiert und aus der Lösung die Verbindung mit Petroläther als gelbliches Pulver gefällt. — Löslich in Schwefelkohlenstoff. — Die analog hergestellte Substanz aus Glucosedesoxin hat fast dieselben Eigenschaften, nur läßt sich das Benzolextraktionsprodukt mittels Schwefelkohlenstoff noch weiter zerlegen. — Der Rückstand von der Benzolextraktion im ersten Falle ist fast ganz löslich in Essigäther und kann daraus mit Petroläther gefällt werden: $C_{66}H_{60}O_{10}Br_{10}S$ (?). — Beide Bromierungsprodukte aus dem Desoxin der Cellulose geben beim Kochen mit alkoholischer Kaliumhydroxyd-Lösung Substanzen, die weniger Brom enthalten von der Zusammensetzung $C_{22}H_{14}O_4Br_2$. Leicht löslich in Pyridin, Aceton, Essigäther, Chloroform, Alkohol, Essigsäure und ein anderes Produkt: $C_{66}H_{55}O_{10}Br_5S$, wenig löslich in Essigsäure. — Beide Bromierungsprodukte des Desoxins aus Cellulose geben bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung p-Brombenzoesäure¹⁾.

Phenyl-desoxine der Cellulose. $C_{20}H_{14}O_4(C_6H_4Cl)_2$. Erhalten durch Schütteln von 25 g Filtrierpapier (Cellulose) in 250 ccm konz. H_2SO_4 mit 100 ccm Chlorbenzol; amorphes graues Pulver. Oxydiert mit $KMnO_4$ entsteht Chlorbenzoesäure und Oxalsäure. $C_{20}H_{14}O_4(C_6H_4Br)_2$. Erhalten durch Brombenzol, sonst wie oben. Gelbes amorphes Pulver, färbt sich an der Luft grün.

Phenyl-desoxine der Cellulose haben eine Doppelbindung. Sie stellen Furanderivate dar²⁾.

Erythrocellulose.

Durch Erhitzen mit Wasser erhält man aus der Hefecellulose bei $2\frac{1}{2}$ Atmosphären eine Substanz mit positiver J-Reaktion, die Erythrocellulose. Bei der Autolyse der Hefe kommt als Quelle der Glucose hauptsächlich die Erythrocellulose in Betracht. Die Achroocellulose bleibt ungelöst zurück³⁾.

Achroocellulose³⁾.

Durch Erhitzen mit Wasser erhält man aus der Hefecellulose bei $2\frac{1}{2}$ Atmosphären eine kautschukartige, in Wasser unlösliche Substanz, die keine J-Reaktion gibt, die sog. Achroocellulose³⁾.

Lignocellulosen und Lignin (Holzsubstanz).

Lignocellulosen.

1. Typus Jute (Bd. II, S. 235; Bd. VIII, S. 81).

Nachweis: Wird Jutfaser in ein Gemisch gleicher Teile $\frac{1}{10}$ n-Ferrichlorid und $\frac{1}{10}$ n-Ferri-cyankalium eingetaucht, so schwärzt sich die Faser intensiv blauschwarz. — Die Reaktion, die von Cross und Bevan aufgefunden wurde, ist eingehend von Haller⁴⁾ untersucht worden, wobei sich herausstellte, daß es sich um eine Reduktion der Ferrieyankaliumlösung zu Ferro-cyankalium und Bildung von Berlinerblau handelt. — Diese Reduktion wird höchstwahrscheinlich von den Ligninanteilen der Jutfaser ausgelöst, da viele Amine sowie Phenole die Berlinerblaureaktion zeigen.

¹⁾ J. Kotjukow, Journ. d. russisch. physik.-chem. Gesellschaft **46**, 343 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2159.

²⁾ J. Kotjukow, Journ. d. russisch physik.-chem. Gesellschaft **46**, 343 [1914]; **47**, 1087—1093 [1915]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2159, **1916**, I, 1071.

³⁾ E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **114**, 31—38 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1291.

⁴⁾ R. Haller, Färber-Ztg. **26**, 157—159 [1915]; Chem.-Ztg. **1915**, II, 499.

2. Typus Lignocellulose aus Holz (Bd. II, S. 236).

Physiologische Eigenschaften: Die Wirkung von *Merulius lacrymans* und ähnliche Pilzen besteht in einer Humifikation der von den Pilzen nicht glatt verbrauchten Holzsubstanz; der übrigbleibende Rest (ca. 50%) geht in Huminsäuren über, den Trägern der sauren Reaktion¹⁾. Mit *Trametes radiciperda*, *Coniophora cerebella* angestellte Holzansteckungsversuche führten zu dem beim Hausschwamm festgestellten Ergebnis: Die auf nicht sterilisiertes Holz übertragenen Impfflocken blieben, im Gegensatz zu sterilem Holze ohne Weiterentwicklung²⁾. Beckmann bestimmte den Nährwert von Holz und Stroh³⁾. An Pferden, Wiederkäuern und Schweinen ausgeführte Fütterungsversuche mit Nadelholzmehlen ergaben, daß sie infolge ihres geringen Aufschlusses nur einen geringen Nährwert besitzen. Die Ausnutzung kommt etwa der des Strohes gleich. Von 100 g Holzmehl werden durchschnittlich 13–15 g Rohfaser und 12–15 g stickstofffreie Extraktstoffe verdaut. Durch Holzmehle kann Stroh und ein nicht bedeutender Teil des Heues bei der Fütterung der Pferde ersetzt werden. Beim Aufschluß von Stroh und Holzmehl muß der Nährwert gesteigert werden, die verdauliche Cellulose chemisch freigelegt und eventuell verzuckert werden⁴⁾.

Zusammensetzung der verfütterten Holzmehle:

	Wasser	Asche	Rohfett	Rohfaser	N-freie Extrakt- stoffe	Ge- samt-N	Roh- protein
Holzmehl W. D.	9,4	0,98	0,75	62,25	25,82	0,131	0,82
Holzmehl St.	7,0	7,85	0,47	43,20	37,12	0,684	4,28
Kiefernholzmehl Sch. a.	5,85	1,68	1,86	57,58	32,30	0,116	0,73
Kiefernholzmehl Sch. b.	9,3	1,91	1,10	55,89	31,07	0,116	0,73
Kiefernholzmehl stabilis Sch. e.	8,70	2,25	1,51	56,07	26,07	0,86	1,13
Fichtenholzmehl Sch. d.	8,60	1,31	0,26	58,55	30,67	0,097	0,61
Fichtenholzmehl stabilis Sch. e.	11,2	1,11	0,37	57,07	29,75	0,469	0,50
Wipfelholzmehl stabilis Sch. e.	8,00	1,17	2,14	57,10	29,71	0,76	1,88
Nadelholzsägemehl unbearb.	8,40	0,51	3,34	61,94	25,33	0,077	0,48
Unverändertes Fichtenholzmehl	7,45	0,45	0,32	64,67	26,16	0,15	0,95

Unaufgeschlossenes oder unvollständig aufgeschlossenes Holzmehl wird nur in geringem Maße ausgenutzt. Die Fütterungsversuche wurden mit Holzmehlen ausgeführt, welche mit alkalischen Aufschließungsmitteln (Natron, Ätzkalk) behandelt waren. Der Rohfasergehalt schwankte beim Natronholz zwischen 77 und 85%, beim Kalkholz zwischen 68,5 und 81,2%. Die ausgeführten Ausnutzungsversuche ergaben eine gute Verdaulichkeit, und einen erheblichen Nährwert. Selbst wenn Mengen bis zu 4½ kg Trockensubstanz täglich verabreicht werden, besonders bei Zulage von entfettetem Tierkörpermehl, findet noch eine gute Ausnutzung statt. Die Verdaulichkeit nahm mit der Menge des verwendeten Aufschlußmittels zu. Natronholzmehle zeigen einen besseren Verdaulichkeitsgrad als Kalkholzmehle⁵⁾. Ein Gemisch von 375 g Hafer, 750 g Heu neben 7½ kg Holzmehl und 900 g Tierkörpermehl wurde von arbeitenden Pferden anstandslos aufgenommen und gut vertragen. Die Pferde blieben in gutem Ernährungszustand und voll leistungsfähig⁶⁾. Bei Fütterungsversuchen an Kühen mit einem aus durch HCl-Dämpfe oder Alkali aufgeschlossenen Holzmehl und trockener Hefe (bis zu 20%) bestehenden Mischfutter, erwies sich das Holzmehl dem Eiweiß-Strohkraftfutter in geringem Maße überlegen.

¹⁾ C. Wehmer, Berichte d. Deutsch. bot. Gesellschaft **32**, 601–648 [1914].

²⁾ C. Wehmer, Berichte d. Deutsch. bot. Gesellschaft **32**, 566–570 [1914]; Chem. Centralbl.

1915, I, 560.

³⁾ E. Beckmann, Sitzungsber. d. kgl. pr. Akad. d. Wissensch. Berlin **1915**, 638; Chem. Centralbl. **1915**, II, 1209.

⁴⁾ W. Ellenberger u. P. Waentig, Berl. tierärztl. Wochenschr. **33**, 85–91 [1917]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 754.

⁵⁾ W. Ellenberger u. P. Waentig, Berl. tierärztl. Wochenschr. **34** [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 755.

⁶⁾ W. Ellenberger u. P. Waentig, Berl. tierärztl. Wochenschr. **34** [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 756.

Heu kann durch das Gemisch in Mengen bis zu $2\frac{1}{2}$ kg pro Tag und Kopf ersetzt werden¹⁾. Die Ausnutzung von Holzschliffen ist eine unbefriedigende und beträgt höchstens 10% des verabreichten Holzpräparates. Bei der Verdauung der Holzschliffe durch Pansen-, Cöcal- und Kolonflüssigkeit in vitro bei 37° wurde die in den Holzschliffen enthaltene Cellulose ebenfalls kaum angegriffen. Günstigere Ergebnisse werden erwartet bei Verwendung von chemisch aufgeschlossenen Holzmehlen²⁾.

Die Verdaulichkeit eines rohfaserhaltigen Futtermittels ändert sich. Zum Beispiel waren bei einem Ligningehalt über 20% nur 50% der Rohfaser verdaulich, während ein mit Ätzalkalien behandeltes Rohmaterial auch bei hohem Ligningehalt eine Verdaulichkeit der Rohfaser bis zu 75% ergab. Die Verdaulichkeit der gesamten organischen Substanzen steht mit dem Ligningehalt in umgekehrtem Verhältnis. Lignin kann durch die nach Waentig und Gierisch bestimmte Chlorzahl, dividiert durch 1.4 vertreten werden, die rascher bestimmt werden kann, als die Ermittlung des wahren Ligningehaltes. Aufgeschlossenes Stroh nach Beckmann zeigt eine zu hohe Chlorzahl. Aus der Gesamtanalyse lassen sich gewisse Analogieschlüsse auf die Verdaulichkeit und den Stärkewert eines Futtermittels ziehen, die die Vorfrage zum mindesten lösen können, ob die Futtermittel zur Fütterung angezeigt erscheinen oder nicht³⁾. Entgegen den meisten bisherigen Anschauungen haben sich die Lignine des Wiesenheues und einiger Ölrückstände bis zu einem gewissen Grade als verdaulich erwiesen, dagegen sind die Lignine der Stroharten so gut wie unverdaulich, wenn auch eine Behandlung mit NaOH unter Druck nichts ändern kann⁴⁾.

Aufgeschlossenes Holzmehl wurde an Pferde gemeinsam mit einem rohfaserreichen Beifutter verabreicht. In einigen Fällen ergab sich eine ungünstige Beeinflussung der Rohfaser-Verwertung durch die Holzmehlbeifütterung, welche zu einer negativen Bilanz von 10% zum Ausdruck gelangte. Die Ausnutzung der Holzrohfasern wird durch die gleichzeitige Beifütterung von rohfaserhaltigen Futtermitteln ungünstig beeinflusst, weshalb angenommen wird, daß die celluloselösenden Agenzien des Pferdedarms nur im Notfall die schwer verdauliche Holzrohfasern angreifen, wenn leicht verdauliche nicht zur Verfügung stehen. Mikroorganismen aus dem Magendarmkanal von Wiederkäuern wuchsen in Kulturen auf Holzmehl, jedoch nicht auf aufgeschlossenenem⁵⁾.

Alle bisher vorgeschlagenen Verfahren bezwecken, das Stroh von inkrustierenden Stoffen zu befreien und die Cellulose für die Verdauungssäfte leichter angreifbar zu machen. Brauchbare Resultate hat man mit einer ganzen Anzahl von Verfahren erreicht (Kochen mit Lauge, mit und ohne Druck, kalte Aufschließung mit Kalk): beim Aufschließen geht etwa ein Drittel der Trockensubstanz verloren, der Stärkewert wird aber in der Trockensubstanz etwa um das Vierfache erhöht⁶⁾.

Der billigste Aufschluß ist der mit Kalk, der auf 100 Teile Stroh 8–10 Teile Kalk und 1000 Teile Wasser, sowie beständige Bewegung des Wassers zur Erzielung des Sättigungszustandes erfordert. Nach Fingerling hat das Kalkstroh die Verdaulichkeit von Wiesenheu. Lignin hält gern Kalk zurück. Das Stroh muß gründlich ausgewaschen werden, um den Kalkgehalt herabdrücken zu können⁷⁾.

Versuche mit kalter NaOH führen zu gutem Resultate. Zu konzentrierte Laugen sollen vermieden werden. Bei gewöhnlicher Temperatur gibt Stroh mit 1,5 Proz. NaOH in achtfacher Menge 3 Tage stehen gelassen, ein befriedigendes Produkt. Das Auswaschen ist leicht; die Trockenausbeute beträgt 75–80%; der Rohfasergehalt mit Chlorbehandlung bestimmt: 65%; mit neuerlichem Verbrauch der Ablauge wird der Verbrauch der NaOH von 12% auf 8% und sogar im Falle 1 Proz. in 16facher Menge angewendeter NaOH, wird die Zahl gleichfalls auf 8%, durch sechsmaliges Verwenden, herabgedrückt⁷⁾. Nach Fingerling sind organische

¹⁾ W. Ellenberger u. P. Waentig, Dtsch. tierärztl. Wochenschr. **25** [1917]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 756.

²⁾ W. Ellenberger, Zeitschr. f. Veterinärk. **1916**, 193–303; Chem. Centralbl. **1919**, I, 758.

³⁾ F. W. Semmler u. H. Pringsheim, Landwirtschaftl. Versuchsstation **94**, 85–96 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 1115.

⁴⁾ F. Honcamp, O. Nolte u. E. Pommer, Landwirtschaftl. Versuchsstation **98**, 249–363 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1335.

⁵⁾ W. Ellenberger u. P. Waentig, Berliner tierärztl. Wochenschr. **33**, 391–396 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 755.

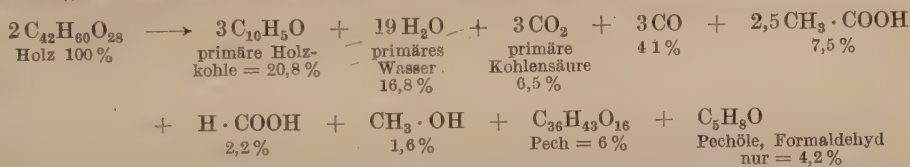
⁶⁾ C. Brahm, Chem.-techn. Wochenschr. **1919**, 70–72; Chem. Centralbl. **1919**, II, 43.

⁷⁾ E. Beckmann, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wissensch. **1919**, 275–285; Chem. Centralbl. **1919**, II, 860.

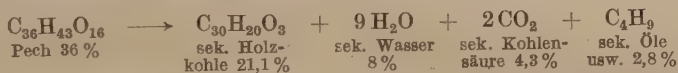
Substanz und Rohfaser hochverdaulich. Säureaufschlüsse allein führten nicht zu guten Ergebnissen. Beim Laugenaufschluß ist der NaOH-Verbrauch nach 1—2 Stunden ziemlich beendet, die Strohausbeute wird nach 3—4 Stunden konstant, die colorimetrisch gefärbte Lauge erreicht nach 5—6 Stunden ihr Maximum. Von größter Bedeutung ist der Neutralisationsvorgang, der unter Herauslösung etwa der Hälfte des Lignins den Kohlenhydratkomplex spaltet und wahrscheinlich so die größere Verdaulichkeit des Kraftstrohes bedingt. Versuche zeigen, daß eine vollständige Lösung der Spaltstücke zur Verdaulichkeit nicht gewünscht werden muß¹⁾.

Die von Pringsheim und Magnus²⁾ versuchte Umrechnung der Ligningehalte und Essigsäureausbeute des Strohs aus den Essigsäureausbeuten des Holzes ist unzulässig³⁾. Als beste Methode der Strohaufschließung wird Beckmanns kalte Digestion mit 12proz. Natronlauge, zweistündiges Behandeln mit 8proz. Natronlauge bei 50—56°, dreistündiges Kochen mit 8proz. Sodalösung betrachtet⁴⁾. Aufschließung von verholzter Faser mit Chlor⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Fortschritte in der Industrie der trockenen Destillation von Holz⁶⁾. Die trockene Destillation des Birkenholzes hat einen primären und sekundären Verlauf. Der primäre Verlauf ist am reinsten im hohen Vakuum (Kathodenlichtvakuum), wo das Pech wirklich überdestilliert und entspricht im wesentlichen der Formel⁷⁾:



Der sekundäre Verlauf zeigt sich am vollständigsten bei hohem Druck oder unter gewöhnlichem Druck bei äußerst langsamer Temperatursteigerung, wobei kein Pech erhalten wird, und zwar im wesentlichen nach der Formel:



Die Menge der Essigsäure ist bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck nahezu unabhängig von der Verkohlungs geschwindigkeit und beträgt für wasser-, asche- und rindenfreies, geradfaseriges, gesundes Birkenholz etwa 6,5%. Bei der Trockendestillationstemperatur: 250—400°, ist demnach die Essigsäure nahezu beständig, doch gehen ein oder einige Prozente davon in Aceton über. Bei der Destillation unter vermindertem Druck ist die Menge der Essigsäure etwa 0,5% größer. Die Menge der Ameisensäure ist am größten (2,3%) bei der Vakuumverkohlung. — Bei der Trockendestillation unter gewöhnlichem Druck nimmt sie mit sinkender Geschwindigkeit von 7% bei 3stündiger Verkohlung bis auf 0,3% bei 14tägiger Verkohlung ab. Die Ameisensäure ist demnach bei der Trockendestillationstemperatur des Holzes in der Konzentration, in der sie primär entsteht, nicht beständig. Die Menge Methylalkohol ist gleichfalls unabhängig von der Verkohlungs geschwindigkeit; sie beträgt etwa 1,5% vom Gewicht des wasser- und aschefreien Holzes. Wasser und Essigsäure nehmen mit abnehmender Verkohlungs geschwindigkeit zu. — Die Ausbeute an Aceton ist bei Vakuumdestillation nahezu Null. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck steigt sie von 0,15% auf 0,3%, bei abnehmender Verkohlungs geschwindigkeit. Aceton ist demnach wesentlich ein sekundäres Produkt der Essigsäure⁷⁾. Bei der Destillation von Birkenholz in Vakuum bei 6—8 mm ergab sich eine Ausbeute an Essigsäure etwa gleich der jener bei gewöhnlichem Druck (etwa 6,9% der Trockensubstanz),

¹⁾ E. Beckmann, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wissensch. **1919**, 275—285; Chem. Centralbl. **1919**, II, 860.

²⁾ Pringsheim u. Magnus, Zeitschr. f. angew. Chemie **33**, 56 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 746.

³⁾ C. G. Schwalbe u. E. Becker, Zeitschr. f. angew. Chemie **33**, 225 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 594.

⁴⁾ Hans Magnus, Broschüre **1919** bei Paul Parey, Berlin; Bied. Centralbl. f. agrik. Chemie **49**, 388—391 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 368.

⁵⁾ P. Waentig u. W. Gierisch, Textilber. über Wissensch. Industr. u. Handel **1**, 257—258 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 420; Text-Forsch. **2**, 69; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 544.

⁶⁾ E. Molinari, Giorn. di chim. ind. **1**, 3 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 99.

⁷⁾ Peter Klason, Journ. f. prakt. Chemie [2] **90**, 413—447 [1914].

während die Ausbeute an Holzkohle wenigstens 45% betrug gegen etwa 33% bei den gewöhnlichen Verfahren. — Statt des Birkenholztees entsteht ein milder Teer, der teilweise die Eigenschaften des Fichtenholztees hat, so den Geruch und die Löslichkeit in Lauge¹⁾. Einfluß der unvollständigen Destillation auf die Ausbeute an Produkten der zersetzenden Destillation von Birkenholz²⁾. Einfluß der Feuchtigkeit auf die Ausbeuten der zersetzenden Destillation von Hartholz³⁾. Einfluß der Katalysatoren auf die Ausbeuten an Produkten bei der zersetzenden Destillation von Hartholz⁴⁾.

Verfahren der Holzverkohlung durch unmittelbare Einwirkung eines Stromes heißer Gase auf das Holz, dadurch gekennzeichnet, daß die Abspüffgase von Verbrennungskraftmaschinen durch den Verkohlungsbehälter hindurchgeleitet werden⁵⁾.

Es wurde versucht unter Verwendung von einheitlichem Ausgangsmaterial, durch Herabsetzung der Temperatur die exothermische Zerlegung der Holzsubstanz möglichst zu mäßigen. Bei der Destillation von Birkenholzspänen im Vakuum wurde erhalten 6,68% Essigsäure, 0,59% Ameisensäure, 4,89% in Wasser bzw. Soda unlösliche Öle, 15,16% in Wasser lösliche, im Vakuum flüchtige Verbindungen, 45,30% Holzkohle und 27,58% an Wasser, gasförmigen und nicht kondensierten Produkten. Die Destillation im Vakuum verläuft also erheblich einfacher als bei gewöhnlichem Druck⁶⁾.

Die Destillationsrückstände von Holzteeren, die als Asphalterersatz in den Handel kommen, wurden untersucht. Im Buchenholzteepech (1. Zahl) und im Kienteerpech (2. Zahl) wurde gefunden: Neutrale Teerharze 14 und 1,5%, Unverseifbares 7 und 19,7%, Phenole 1,5 und 8%, Oxysäuren und Anhydride 77 und 31,8%, Harzsäuren 0 und 35,2%, Fettsäuren 1,5 und 2,8%, Mineralstoff 0 und 1%. Der Gehalt an Oxysäuren und Anhydriden bedingt den Pechcharakter. Das Kienteerpech war größtenteils löslich in absolutem Alkohol, dagegen löste sich das Buchenholzteepech weder in Alkohol, noch in Benzol oder CCl_4 . Auf die angegebene Weise lassen sich die Holzteepeche von allen anderen Kunstasphalten unterscheiden⁷⁾.

Vorrichtung zur trockenen Destillation von Torf, Sägespänen u. dgl., bei der das Gut eine Anzahl von Kammern unter allmählich zunehmender Erhitzung durchläuft: 1. dadurch gekennzeichnet, daß für die Kammern mehrere unabhängige Heizquellen vorgesehen sind; 2. dadurch gekennzeichnet, daß die Kammern, die die stärkste Erhitzung erfordern, durch unmittelbar aus einem Überhitzer kommende Luft oder dgl. erhitzt werden, während die schwächer zu beheizenden Kammern teils durch die als Kühlmittel in den Verdichtern für die Destillationsgase benutzte und dabei erwärmte Luft, teils durch Abgase des Überhitzers beheizt werden⁸⁾.

8 Stunden bei 4 Atmosphären gedämpft, gibt Holzsubstanz beträchtliche Mengen Furfurol⁹⁾.

Verholzte Cellulose, Jute und Lindenholzmehl geben bei der röntgenspektographischen Aufnahme Bilder, die von denen der Cellulose nur innerhalb der Fehlergrenzen der Ausmessung verschieden sind¹⁰⁾.

Die beste Verzuckerungstemperatur von Holz mit verdünnter Schwefelsäure liegt bei etwa 175°. Eine Herabsetzung der Flüssigkeitsmenge bis auf das Verhältnis Säure : Holz = 1 : 3 ruft keine Erniedrigung der Alkoholausbeute hervor. — Bei weiterer Konzentration sinkt die Spritmenge stark. Bei Verzuckerung mit schwefliger Säure oder Calciumbisulfit sind die Alkoholausbeuten schlecht. Bei Verzuckerung mit konzentrierter Schwefelsäure sind die Alko-

¹⁾ Ossian Aschan, Finska Kem. Meddelanden **1918**; Chem. Centralbl. **1919**, II, 199.

²⁾ R. C. Palmer, Journ. of industr. a. engin. chem. **10**, 260 [1918]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 348.

³⁾ R. C. Palmer u. H. Cloukey, Journ. of industr. a. engin. chem. **10**, 262 [1918]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 349.

⁴⁾ R. C. Palmer, Journ. of industr. a. engin. chem. **10**, 264 [1918]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 350.

⁵⁾ Louis Etienne Tissier, D.R.P. 342 127, Kl. 10a vom 17. Januar 1920, ausgegeben 13. Okt. 1921; Chem. Centralbl. **1922**, II, 167.

⁶⁾ Ossian Aschan, Brennstoff-Chemie **2**, 273—276 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, II, 49.

⁷⁾ J. Marcusson u. M. P. Picard, Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **28**, 257—258 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, II, 104.

⁸⁾ Hector Norman Mc Leed, Wellington, Neuseeland D.R.P. 343 142, Kl. 10a vom 9. Jan. 1921, ausgegeben 31. Okt. 1921; Chem. Centralbl. **1922**, II, 166.

⁹⁾ Emil Heuser, Zeitschr. f. angew. Chemie **27**, 654—655 [1915].

¹⁰⁾ R. O. Herzog u. Willi Jancke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 2162 [1920].

holausbeuten höher als mit verdünnter Schwefelsäure¹⁾. Getreidestroh liefert bei 2stündigem Erhitzen mit 10proz. Schwefelsäure auf 130° ca. 60% Cellulose und 32% Zucker²⁾. Über den Strohaufschluß für Futterzwecke gibt Hans Pringsheim eine Übersicht³⁾. — Aus Sägespänen wurde mit verschiedenen Säuren bei verschiedenen Konzentrationen durch Digerieren entstandener Zucker mittels Fehlingscher Lösung bestimmt und auf Dextrin berechnet. Die Ausbeuten schwankten von 1,82—39% der angewandten Sägespäne. Bei stärkster H_2SO_4 (D, 1,48) und längerer Einwirkungsdauer wurden die günstigsten Resultate erhalten. Es wird erörtert, wie sich die Kosten des Prozesses zu der von Classen angegebenen Methode des Aufschlusses mittels schwacher H_2SO_4 bei einem Druck von 6—7 Atmosphären stellen⁴⁾.

D.R.P. 305 180 behandelt ein Verfahren mit Schwefelsäure und Wiedergewinnung des letzteren zur Verzuckerung von holzstoffhaltigen Materialien. 1. Die Schwefelsäure wird als schwefelsaures Ammoniak wiedergewonnen; 2. gekennzeichnet wird das Verfahren dadurch, daß die aus dem cellulosehaltigen Material und der Schwefelsäure angerührte Paste zunächst durch Zusatz von Ammoniak nur so weit abgestumpft wird, daß die zur Verzuckerung nötige Säuremenge verbleibt, worauf nach der Verzuckerung durch weiteren Zusatz von Ammoniak die Schwefelsäure völlig neutralisiert und durch Eindampfen und Erkalten das schwefelsaure Ammoniak gewonnen wird. Das in der Mutterlauge verbleibende schwefelsaure Ammoniak dient als sehr wichtiger Nährstoff bei der nachfolgenden Vergärung des Zuckers oder nach erfolgter Vergärung und Eindampfung zusammen mit den organischen Rückständen ein wertvolles Düngemittel⁵⁾.

Nach D.R.P. 309 150²⁾ werden Zucker und Dextrine aus Holz derartig gewonnen, daß man das Rohmaterial mit Schwefelsäure, deren Konzentration 85% nicht merklich übersteigt, behandelt, ohne Anwendung höheren Druckes mit weniger als drei Teilen Schwefelsäure zu einer Paste anteigt, stehen läßt, mit Wasser verrührt und zur Verzuckerung kocht. — Das Rohmaterial wird nicht gelöst, sondern nur durchfeuchtet mit der Säure, so daß sich eine Paste bildet. Zum Beispiel werden 1 kg Sägemehl mit 1 l 75proz. Säure unter Köhlen angeeigt, stehen gelassen, mit 14 l Wasser verrührt. Das Lignin bleibt dabei ungelöst. Die Lösung enthält Dextrine, die durch Kochen verzuckert werden⁶⁾.

Das cellulosehaltige Material wird mit 85% Konzentration nicht übersteigender Schwefelsäure behandelt, nach D.R.P. 310 149⁷⁾. Die Schwefelsäure wird durch Dialyse zurückgewonnen. Die Lösung der kolloidalen Zwischenprodukte wird vor der Verzuckerung durch Dialyse teilweise oder ganz entsäuert. Die dialysierte Schwefelsäure wird von den wasserdampfflüchtigen Nebenprodukten durch Wasserdampfdestillation befreit. — Als Dialysierflüssigkeit wird Wasser benutzt, es kann aber jede Schwefelsäure aufnehmende Flüssigkeit dazu dienen. — Man entsäuert entweder bis zur praktisch vollständigen Entsäuerung, im Falle man dextrinartige Produkte oder bis 1—3% H_2SO_4 -Gehalt, wenn man verzuckern will. Von der gewonnenen Schwefelsäure werden mittels Wasserdampfdestillation evt. mitdialysierte Stoffe entfernt, die verdünnte Säure dann eingedampft und wieder verwendet⁸⁾.

Nach D.R.P. 310 150, Zusatz zu D.R.P. 309 150 wird die Schwefelsäure durch eine Ferrocyankupfermembran aus den Lösungen der Kohlenhydrate durch Dialyse entfernt. Diese Niederschlagsmembran hat sich am besten bewährt, andere bekannte Membranen, z. B. Tierblase, Pergament, Kollodium, Celluloseester u. dgl. können nur für die Dialyse vor der Verzuckerung entsprechen, dabei diffundiert auch Zucker⁸⁾.

¹⁾ Erik Hägglund, Journ. f. prakt. Chemie [2] **91**, 358 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 291.

²⁾ F. Scurti u. G. Drogoul, Staz. sperim. agrar. ital. **52**, 490—496 [1919]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 905.

³⁾ Hans Pringsheim, Zeitschr. f. angew. Chemie **32**, 249—252 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 581.

⁴⁾ J. E. Purvis, Proc. Cambridge Phil. Soc. **19**, 259—260 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 573.

⁵⁾ Zellstoff-Fabrik Waldhof u. Hans Clemm, D.R.P. 305 180, ausgegeben 21. Oktober 1919; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 1107.

⁶⁾ Valentin Hottenroth, D.R.P. 309 150, ausgegeben 21. Oktober 1919; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 1107.

⁷⁾ Valentin Hottenroth, D.R.P. 310 149, ausgegeben 21. Oktober 1919; Zus.-Pat. zu 309 150; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 1107.

⁸⁾ Zellstoff-Fabrik Waldhof u. Valentin Hottenroth, D.R.P. 310 150; ausgegeben 21. Oktober 1919; Zus.-Pat. zu D.R.P. 309 150; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 1108.

Bestandteile des Holzes: J. König und E. Becker¹⁾ besprechen umfangreich die Bestandteile und Zusammensetzung des Holzes. In acht Holzarten bestimmten sie Wasser, Asche, Stickstoff, Pentosane, Harz, Lignin und Hemicellulosen. Das Lignin bestimmten sie nach folgenden vier Methoden: 1. Erhitzen mit 1proz. Salzsäure unter Druck, 2. Behandeln mit 72proz. Schwefelsäure, 3. mit rauchender Salzsäure vom D. 1,21, 4. mit gasförmiger Salzsäure. — Die Hemicellulose und Orthocellulose wurden wie folgt getrennt: 4 g des fein gemahlten Laubholzes wurden mit 200 ccm 0,4proz. Schwefelsäure übergossen und bei einem durchschnittlichen Druck von $2\frac{1}{2}$ Atmosphären 4 Stunden lang erhitzt. Der ungelöste Rückstand wurde abfiltriert, ausgewaschen und in ihm der Pentosangehalt durch Destillation mit Salzsäure und Fällen des Furfurols im Destillat mit Phloroglucin bestimmt. Das Filtrat wurde neutralisiert, eingedampft und nach Zugabe des Waschwassers auf 200 ccm aufgefüllt. Nach dem Filtrieren wurde in 20 ccm mit Fehlingscher Lösung der Gesamtzucker nach Meißel und Allihn bestimmt, und in 100 ccm durch Vergärung mit Hefe unter Zusatz von 10 ccm Raulinscher Nährlösung aus dem Kohlensäureverlust der gärfähige Zucker ermittelt. Ferner wurde 1 g des Holzes ebenso mit 100 ccm 0,4proz. Schwefelsäure behandelt durch einen Gooch'schen Tiegel filtriert und das Gewicht des Rückstandes durch Glühverlust bestimmt, während das Filtrat zur Bestimmung der Pentosen durch Destillation mit Salzsäure diente. Bei Kiefernholz wurde mit $3\frac{1}{2}$ Atmosphären gearbeitet. Bei weiterer Einwirkung der Säure tritt weitere wesentliche Änderung der hydrolysierten Mengen nicht mehr ein. Das Verfahren gibt annähernd den Gehalt an Hemicellulose an. Aus der folgenden Tabelle ersieht man einerseits die Zusammensetzung der einzelnen Laubholzarten und andererseits in der Zusammensetzung der einzelnen Nadelholzarten eine Regelmäßigkeit. Die Tabelle zeigt den Unterschied der beiden Holzarten.

Holzart	Protein N $\times$ 6,25	Harz u. Wachs	Asche	Gesamt- pentosa- ne	Hemicellulosen		Lignin	Cellulose	
					Hexo- sane	Pento- sane		rohe	reine *)
1. Tannenholz H .	1,21	2,83	1,10	11,48	13,58	8,67	29,17	43,44	40,62
2. Tannenholz A .	1,21	1,71	0,42	11,63	13,00	9,74	27,98	45,95	44,06
3. Kiefernholz . .	1,27	3,17	0,53	10,80	12,78	8,70	29,52	44,01	41,93
4. Birkenholz H .	1,29	2,47	0,68	25,86	4,61	23,20	23,27	44,52	41,85
5. Birkenholz A .	2,29	1,88	0,46	24,01	5,00	21,48	26,38	42,50	39,97
6. Pappelholz H .	1,39	2,66	0,84	22,71	2,60	15,36	22,45	54,71	47,36
7. Pappelholz A .	1,14	2,32	1,21	21,88	3,43	15,10	20,75	56,06	49,27
8. Buchenholz . .	1,58	0,70	0,96	24,30	4,36	17,79	22,69	51,93	45,41
9. Eschenholz . .	1,30	2,24	0,83	23,68	5,70	19,29	26,01	44,64	40,24
10. Weidenholz . .	1,17	2,04	0,83	23,31	5,05	16,75	24,70	49,46	42,91
11. Erlenholz . . .	1,89	2,83	0,49	22,94	3,65	15,90	24,57	50,69	43,64

*) Cellulose pentosanfrei.

Die durch Druckhydrolyse mit Säuren gewonnene Flüssigkeit wies Galaktose, Xylose und Mannose auf. Folgende Tabelle zeigt die Mengenverhältnisse der anderen Zuckerarten bezogen auf den gesamten reduzierenden Zucker:

Zuckerart	Nadelholz		Laubholz	
	Tanne %	Kiefer %	Birke %	Buche %
Pentosane (Xylose) . .	26,0	24,8	61,1	73,9
Glykose	23,4	21,4	14,4	20,1
Galaktose	3,4	4,2	3,5	0,1
Mannose	24,6	43,4	7,1	3,3

Demnach liefern die Laubholzarten mehr Pentosen als die Nadelholzarten, diese dagegen deutlich mehr Mannose, während in dem Gehalt an Glykose und an Galaktose keine deutlichen Unterschiede zu erkennen sind.

¹⁾ J. König u. E. Becker, Papierfabr. 17, 981—987, 1013—1019 [1919]; Chem. Centralbl. 1919, IV, 993.

Verwertung des Holzes: König behandelte die Verwertung der Cellulose des Holzes sowie die Ablauge als Futtermittel (D.R.P. 284 715). Letztere muß von den flüchtigen Stoffen befreit, absitzen gelassen, entlüftet und oxydiert werden¹⁾.

Frisch getrocknete und zerkleinerte Maiskolben enthalten nach Scurti und Morbelli²⁾ 0,52% Ätherextrakt, 1,75% Rohprotein, 38,6% Cellulose, 2,11% Asche, 57,02% N-freie Extraktivstoffe, darunter 15,81% Pentosane, 5,60% in Wasser lösliche organische Stoffe, 46,3% in verdünnter Salzsäure lösliche Stoffe. Den Holzstoff einer alkalischen oder sauren Hydrolyse unter Druck unterwerfend, erhält man neben Cellulose in Wasser lösliche Kohlenhydrate. Bei zweistündigem Kochen von 1 Teil Substanz mit 10 Teilen 0,5—4,5 proz. Natronlauge bei 130° wurden 34,60—59,00% gelöst. Der ungelöste Teil enthielt noch Hemicellulose, das Gelöste verwandelte sich in harzartige Bestandteile. Reduzierender Zucker war nur in Spuren nachweisbar. Besser wirkten verdünnte Schwefelsäure. Bei zweistündiger Einwirkung von 10 ccm 0,125—2,5 proz. H₂SO₄ auf 1 g Substanz bei 130° wurden 45,20—53,30% gelöst, davon sind 32,96—47,5% reduzierender Zucker als Glucose berechnet. Das Ungelöste war zum großen Teil (bis zu 74%) Cellulose. Das beste Resultat wurde mit 4% Säure (auf die Substanz berechnet) erhalten. Mit weniger Hydrolysierfähigkeit geht die Ausbeute an Zucker ebenfalls zurück. Druckerhöhung auf 5—10 Atmosphären mit weniger Säuremenge verbunden hatten denselben Erfolg. Eine Hydrolysendauer unter einer Stunde und über zwei Stunden verminderten gleichfalls die Ausbeute. Salzsäure, Salpetersäure wirken weniger gut als Schwefelsäure. Unter den durch saure Hydrolyse erzielten Produkten konnten Glucose, Arabinose und Xylose gefunden und charakterisiert werden. Aus 100 kg trockenem Mehl werden durch Hydrolyse mit Schwefelsäure 66 kg Cellulose und 40 kg Kohlenhydrate erhalten³⁾.

Beim Kochen von Stroh oder Maiskolben mit 4—6% Natronlauge und dem 3—4fachen Gewicht Wasser erhält man eine braungelbe Lauge, aus der durch Säure 10—11% vom Gewicht des Strohes als Ligninsäure abgeschieden werden³⁾.

Lignin (Holzsubstanz) (Bd. II, S. 237; Bd. VIII, S. 81).

Zusammensetzung: Zusammensetzung des Salzsäurelignins berechnet auf Asche, Sauerstoff und chlorfreie Substanz: 65,47% C, 5,47% H. — Methylgehalt des Salzsäurelignins 14,39%. — Da der Methylgehalt des Fichtenholzes 4,98% beträgt, so ist bei der Einwirkung von Salzsäure ein Teil des Methyls abgespalten. Die Furfurolmenge, die erhältlich ist, beträgt 3,69%, bei reinem Fichtenholz 4,03%. — Da der Ligningehalt des Holzes 28% beträgt, müssen von 100 g Substanz etwa 2,9 g Furfurol aus dem Kohlenhydratanteil stammen, dies entspricht etwa 5,1% Pentosen⁴⁾.

Für hypothetisches Lignin schlägt Fellenberg die Formel C₂₂H₁₉(CH₃)₂O₉ vor⁵⁾.

Konstitution: Nach Klason⁶⁾ besteht das Lignin aus α - und β -Lignin, wo derjenige Teil des Lignins, der eine Acroleingruppe enthält und dessen Lignosulfonsäure cyclische Arylammoniumsalze gibt, Acroleinlignin oder α -Lignin (identisch mit durch Chlorcalcium fällbarem lignosulfosaurem Calcium), der andere Anteil, welcher eine Carboxylgruppe enthält, Carboxylignin oder β -Lignin genannt wird.

1. Acrolein-Lignin (α -Lignin).

Zusammensetzung C₂₂H₂₂O₇.

Der (im Fichtenholz nachgewiesene) Acroleinkomplex muß als Coniferylaldehyd vorhanden sein⁷⁾, respektive enthält das Lignin den Komplex: R · CH : CH · CHO. Durch diese Annahme

¹⁾ J. König u. E. Becker, Papierfabr. **17**, 981—987; 1013—1019; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 993.

²⁾ F. Scurti u. G. Morbelli, Staz. sperim. agrar. ital. **52**, 238—265 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 1112.

³⁾ C. Siegfried Fuchs, D.R.P. 324 894, Kl. 55b, 1920; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 513.

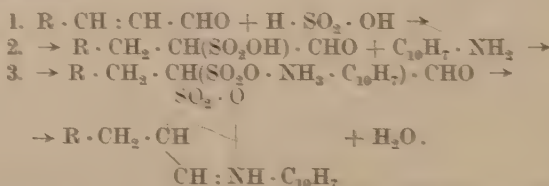
⁴⁾ Erik Häggglund, Arkiv för Kemi, Mineral. och Geol. **7**, 1—20 [1918]; Chem. Zentralbl. **1919**, III, 186.

⁵⁾ Theodor v. Fellenberg, Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hygiene **8**, 1—29 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1154.

⁶⁾ Peter Klason, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 1864—1873 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 891.

⁷⁾ Peter Klason, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 706—711 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 97.

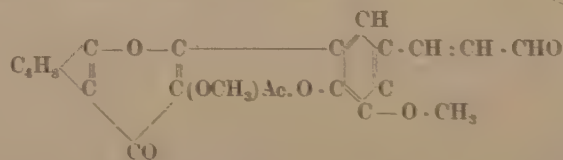
lassen sich nachstehende, von Klason aufgefundene Reaktionen folgenderweise deuten: Lignosulfosaure gibt in salzsaurer Lösung mit β -Naphthylamin-Chlorhydrat eine schön gelbe Fällung. Die Fällung stellt ein isomeres Ammoniumsalz der Lignosulfonsäure mit β -Naphthylamin dar. Dies folgt aus der Tatsache, daß, wenn man das Salz mit verdünntem Alkali in gelinder Wärme behandelt, so geht es in Lösung und Naphthylamin fällt aus, ganz wie es geschehen müßte, wenn ein normales Ammoniumsalz vorläge. Wird nun das Naphthylamin mit Äther ausgezogen, so erhält man eine klare Lösung. Wird nun diese mit Salzsäure stark angesäuert, so entsteht eine gelbe Fällung von ganz denselben Eigenschaften wie die ursprüngliche Fällung. Die Reaktionen sind die folgenden.



Bei der Einwirkung von Alkalien kann der Ring auf zweierlei Weise gespalten werden. Teils wird das Alkalisalz der Säure $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{OH}$ gebildet, teils auch das Alkalisalz der Lignosulfonsäure selbst, und freies Naphthylamin. Es ist klar, daß bei Zusatz einer Säure zu dem ersteren Salz das genannte cyclische Ammoniumsalz regeneriert werden muß. Bei der Analyse werden von den betreffenden Naphthylaminsalzen erhalten in Prozenten¹⁾:

	N	S
Fichte	2,07%	5,22%
Kiefer	1,95%	5,34%
Birke	2,40%	4,84%
Eiche	1,82%	5,02%
Erle	1,87%	4,84%
Salweide	2,04%	5,43%
Buche	2,00%	5,26%

Das Acrolein-Lignin hat die Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_7$ ²⁾. Das Calciumsalz der Sulfonsäure dieses Lignins wird in konz. Lösung von Chlorcalcium, wenn auch nicht vollständig, gefällt. — α -Lignin besitzt ein acetyliertes Hydroxyl und zwei Methoxyle. Die oben angegebenen Tatsachen lassen sich in folgender Formel zusammenfassen:



α -Lignin soll dieser Auffassung gemäß nach dem Flavonotypus gebaut sein, was die Entstehung der goldgelben Farbe beim Sulfitkochen erklärt.

2. Carboxyl-Lignin (β -Lignin).

Zusammensetzung: $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_9$.

Wenn man aus der Sulfitablauge die α -Lignosulfosaure mit α -Naphthylamin-Sulfat gerade ausfällt, kann man nach Neutralisation mit Kreide und Konzentrierung des Filtrates aus demselben mit Methylalkohol ein dunkelgefärbtes Salz ausfällen, das durch Lösen und erneutes Ausfällen gereinigt wird³⁾. Dieses Salz enthält 6,26% Schwefel und 7,86% Calcium, folglich befindet sich in ihm Schwefel und Calcium in gleicher Atomzahl. Das β -Salz enthält also sowohl eine Sulfonsäure wie eine Carboxylgruppe (angeblich eine Acrylsäuregruppe). —

¹⁾ Peter Klason. Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1862—1863 [1920]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 891.

²⁾ Peter Klason. Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1864—1873 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 891.

Das Salz enthält ein Methoxyl. Das β -Lignin des Holzes enthält selbstverständlich keine freie Carboxylgruppe, wahrscheinlich ist es an der Cellulose gebunden.

Das Verhältnis zwischen α - und β -Lignin liegt nahe zu 2 : 1, kann aber etwas wechselnd gedacht werden.

Die Annahme von Klason, daß im Lignin sich ein Acroleinkomplex $R \cdot CH : CH \cdot CHO$ vorfindet, aus dem sich beim Sulfittkochprozeß zuerst eine Sulfosaure $R \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2OH) \cdot CHO$ bildet, die mit Naphthylaminsalzen ein gelbes cyclisches Salz bildet, wird von Hintikka¹⁾ als nicht begründet angesehen. Nach W. Fuchs²⁾ ist es völlig verfehlt, schon heute eine Strukturformel für Lignin aufzustellen.

Der Sulfittkochprozeß besteht³⁾ 1. in dem Herauslösen des Lignins aus den natürlichen Bindungsverhältnissen, 2. in der Überführung in lösliche Schwefelverbindungen. Während über den ersten Vorgang noch gar nichts bekannt ist, läßt sich für den weiteren Reaktionsvorgang eine Theorie auf Grund der Tatsache aufstellen, daß im Lignin Phenolkern sicher und Carbonyle höchst wahrscheinlich enthalten sind. Die Phenole könnten in ihren tautomeren Formen als ungesättigte cyclische Ketone, die schweflige Säure teils als Sulfogruppe an die Doppelbindung, teils additionell an das Carbonyl binden³⁾.

Vorkommen des Lignins: In Neottia, Monotropa und Orobanch; fehlt in Lathraea, nicht sicher nachweisbar in Cuscuta⁴⁾. Im harzfreien Holz der Kiefer⁵⁾ 36,72%.

In der Balsamfichte: im Rotholz 33,6%, im rasch gewachsenen Holz 22,44%, in langsam gewachsenem 24,85%. In Aspenholz: im gesunden Teil 7,86%, in durch Fomes ignarius angegriffenem 13,16%. — Nach einer anderen Analyse enthält die Balsamfichte im ursprünglichen Holz 31,1%, die Aspe 6,33% Lignin⁶⁾.

In alter irischer Eiche⁷⁾:

Herkunft des Holzes:	Kerry (schwarz)	Roscommen (schwarz)	Roscommen (grau)	Sligo (braun)	Annagasan (von der See)
Lignin	28,4%	25,1%	26,2%	21,1%	15,9%

Ein 1000 Jahr altes russisches Eichenholz enthielt im grauen Holz 26,7%, im schwarzen Holz 21,6% Lignin; gewöhnliches englisches Eichenholz enthält 25,5%⁸⁾.

In Kastanienholz aus Südostfrankreich 19,83%, aus Südwestfrankreich 7,10%, aus Süditalien 6,64%, aus Korsika 6,72%. Im Quebrachoholz aus Gran Chaco 18,17% der Trockensubstanz⁹⁾. Verfahren und Ergebnisse der Analyse einiger amerikanischer Holzarten¹⁰⁾. Die Methoxylzahl in gesundem Hartholz beträgt 3,94; in halbverwestem 5,16, in ganz verwestem 7,80¹¹⁾.

Bildung: Jonas¹²⁾ ist der Ansicht, daß die Bildung des Lignins in der Pflanze zunächst einen Anhydrierungsprozeß der Hexosen bzw. Pentosen darstellt. Die Entstehung des Lignins vollzieht sich unter Bildung kondensierter Furanringe, die im Lebensprozeß der Pflanze methyliert und acetyliert werden. Daneben spielt sich ein Reduktionsprozeß ab, im Lignin steht H : O im Verhältnis 2 : 0,6.

¹⁾ S. V. Hintikka, Cellulosechemie **2**, 63 [1921]; Beil. zur Papierfabrikation **19**; Chem. Centralbl. **1921**, III, 619.

²⁾ Walter Fuchs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 484—490 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 662.

³⁾ Walter Fuchs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 245 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 564.

⁴⁾ Julius Zellner, Monatshefte f. Chemie **35**, 333—374 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 492—494.

⁵⁾ Erich Schmidt u. Erich Graumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1860 bis 1873 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1473.

⁶⁾ Johnsen u. Hovey, Journ. Soc. Chem. Ind. **37**, 132—137 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 512.

⁷⁾ P. A. Ellis Richards, The Analyst **41**, 169 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 435; und **41**, 303—304 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 146.

⁸⁾ P. A. Ellis Richards, The Analyst **41**, 169—171 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 435.

⁹⁾ Leopold Pollak, Collegium **1914**, 715; Chem. Centralbl. **1915**, I, 224; und Collegium **1915**, 457—461; Chem. Centralbl. **1916**, I, 441.

¹⁰⁾ Journ. of industr. a. engin. chem. **9**, 556—561 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 843.

¹¹⁾ Robert Evstafieff u. Martin William Lisse, Journ. of industr. a. engin. chem. **9**, 284 [1917]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 354.

¹²⁾ K. G. Jonas, Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 289—291 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 954.

Darstellung: Aus Lignocellulose kann die Cellulose mit hochkonzentrierter Salzsäure herausgelöst werden, wobei das Lignin zurückbleibt¹⁾.

Man bereitet sich eine 43proz. Salzsäure durch Einleiten von Salzsäure unter Kühlung in konzentrierte 37proz. Säure. Das damit zu behandelnde Holz (Fichtenholz) wird in Form eines feinen Pulvers lufttrocken mit Aceton und Äther ausgezogen, bei 100° getrocknet und über Schwefelsäure aufbewahrt. — Zu den Versuchen werden auf 1 Teil des so vorbehandelten Holzes 10 Teile 43proz. Salzsäure benutzt. Die Mischung wird heftig geschüttelt. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde sind die Cellulose und die anderen Kohlenhydrate völlig gelöst. Es wird rasch über Glaswolle abgenutscht, mit konzentrierter Salzsäure und mit Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion gewaschen. Das rückständige Lignin beträgt nach dem Trocknen 28% des Holzgewichtes²⁾.

Durch Behandlung von Winterroggenstroh mit Natronlauge in der Kälte kann man zu einem möglichst unveränderten Lignin gelangen. Einfacher ist es, alkoholische Lauge (20%) anzuwenden. Dreimalige Wiederholung des Aufschlusses ergab 7% Lignin. Die Übereinstimmung der Elementaranalysen verschiedener Proben nach verschiedenen Darstellungen ist gut. Das Verhältnis C : OCH₃ liegt im allgemeinen zwischen 10 : 1 und 11 : 1; es scheint sich mit dem Grade der Reinheit, Alkalilöslichkeit und helleren Farbe des Lignins dem Wert 10 zu nähern. Unter Zugrundelegung des letzteren Wertes ergeben die Analysen folgende Bruttoformeln des Lignins: C₄₀H₄₄O₁₅ = 764,6 oder C₄₂H₄₆O₁₆ = 808,6. Das Molekulargewicht des Lignins entspricht den beiden Bruttoformeln. Das Benzoyllignin zeigt in seiner Analyse gute Übereinstimmung mit der theoretischen Formel C₃₆H₂₂O₁₁ $\frac{(O \cdot CH_3)_4}{(CO \cdot C_6H_5)_4}$. Das p-Brombenzoyllignin und p-Nitrobenzoyllignin stimmen weniger gut mit den theoretischen Werten überein³⁾.

Aus Stroh wurden durch Natriumcarbonatlösung extrahierbare Körper isoliert. Ein körniges, rotbraunes Pulver, zersetzt sich bei 195°. Die Zusammensetzung entspricht der Formel C₂₇H₃₁O₉. Er enthält mehr Sauerstoff als Lignin aus Holz. In destilliertem Wasser ist er kolloidal löslich und wird durch Bariumchlorid, Calciumchlorid und Metallsalzlösungen gefällt. Sein Molekulargewicht entspricht der Zahl 357⁴⁾. Nach D.R.P. 309 551⁵⁾ gewinnt man die ligninbildenden Stoffe so, daß man in zweckentsprechender Weise zerteilte Holzmassen mit Ameisen- oder Essigsäure unter Zugabe kleiner Mengen einer stark hydrolysierenden Mineralsäure kocht. — Darstellung von Ligninstoff aus Sulfitecelluloseablauge unter Verwendung von hohem Druck und hoher Temperatur⁶⁾.

Bestimmung: Verfahren zur Ligninbestimmung (als CH₃OH) von Th. v. Fellenberg⁷⁾). Zur Methoxylbestimmung⁸⁾ wurde von Hönig die Methode von Kirpel und Bühn¹⁰⁾ modifiziert. — Eine neue Reaktion des Lignins beruht auf einer Adsorption von Kobaltrhodanid (15 bis 40proz. Lösung) durch die verholzten Zellwände und welche sich in Blaufärbung der verholzten Membranen äußert. Es handelt sich nicht um eine chemische Reaktion, sondern um eine reine Oberflächenkonzentration der Kobaltrhodanidlösung, sie ist vor allem eine Kolloidreaktion¹¹⁾. Die Vanadinsäure ist ein sehr geeignetes Ligninreagens; direkt wird sie aus wässriger Lösung nur sehr langsam von der verholzten Zellwand aufgenommen, die sich gelbbraun mit einem Stich ins Rötliche färbt; die nicht verholzten Gewebe und die Inhaltsstoffe bleiben ungefärbt.

¹⁾ Richard Willstätter u. László Zechmeister, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 2401 [1913].

²⁾ Erik Hägglund, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **7**, 1—20 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 186.

³⁾ E. Beckmann u. O. Liesche u. Fritz Lehmann, Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 285 [1921].

⁴⁾ F. Paschke, Wochenbl. f. Papierfabr. **51**, 2322 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 485.

⁵⁾ Aktiengesellschaft für Zellstoff- und Papierfabrikation, D.R.P. 309 551, Kl. 12o vom 20. Juni 1916; Chem. Centralbl. **1919**, II, 72.

⁶⁾ Ingvar Söraas, D.R.P. 321 619 von 1917, ausgegeben 1920. Chem. Centralbl. **1920**, IV, 366.

⁷⁾ Th. v. Fellenberg, Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hygiene **8**, 1—29 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1154.

⁸⁾ König u. Rump, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel **28**, 177 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1162.

⁹⁾ M. Hönig, Monatshefte f. Chemie **39**, 1—14 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 374.

¹⁰⁾ Kirpel u. Bühn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1084 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1851.

¹¹⁾ P. Casparis, Pharm. Monatshefte **1**, 121—129 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 584.

Die Einlagerung geht leichter nach Zusatz von Phosphorsäure. Das Reagens wird auf folgende Weise dargestellt: Einige Gramm Vanadinsäure werden mit der 20fachen Menge Wasser erhitzt, unter allmählichem Zusatz von Phosphorsäure in Lösung gebracht und in die gelbe Flüssigkeit Holzspäne eingetragen. Letztere färben sich nach einiger Zeit rotbraun, während die Lösung blau wird¹⁾.

Kann als der von ClO_2 angreifbare Holzbestandteil definiert werden. — Zur Bestimmung der Skelettsubstanzen bzw. des Lignins in Kiefernholz trocknet man ca. 0,25 g entharztes, fein gemahlene und gesiebte Holz bei 78° und 0,5 mm Druck zur Gewichtskonstanz und behandelt mit 2—3 l $\frac{1}{5}$ n- ClO_2 -Lösung 24 Stunden bei Zimmertemperatur, filtriert und wäscht, bis siedende Jodkaliumlösung nicht mehr zersetzt wird und erhitzt dann 1—1½ Stunden mit ca. 1,5 l 2proz. Natriumsulfitlösung; die Behandlung mit ClO_2 und Sulfit wird wiederholt, bis die Skelettsubstanz inkrustenfrei ist. — Im harzfreien Holz der Kiefer ergaben sich 36,72% Lignin²⁾.

Zum Nachweis von Holzschliff ist auch p-Nitranilin verwendbar. p-Nitranilin wird unter bestimmten Beziehungen in konstantem Verhältnis (0,56—0,57%) gebunden³⁾.

Salzsäurelignin gibt folgende Reaktionen: Mit Phloroglucin und Salzsäure tiefrote Purpurfärbung; mit Anilinsulfat schwache Gelbfärbung; mit Dimethyl-p-phenylendiaminsulfat dunkelrote Färbung; mit einer Mischung gleicher Teile Ferricyankalium und Ferrichlorid dunkelblaue Färbung; die Mäulesch-Reaktion ist negativ⁴⁾.

Die bei der Einwirkung von Phloroglucin und HCl auf die Holzdestillate entstehenden Niederschläge verlieren an der Luft HCl und werden dabei gelb. Das gelbe Produkt enthält das Phloroglucid. Holzdestillate mit Äther ausgezogen und fraktioniert destilliert, geben zwei Stoffe, von diesen entspricht der zweite dem früher bei der Destillation der Glucose gewonnenen Produkt, das nach nochmaliger Fraktionierung die Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5$ hat. Beide Fraktionen entfärben Bromlösung und Permanganatlösung. Die Analyse der ersten Fraktion führt zu einer Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_9$, die der zweiten zu $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$; beide Formeln stehen in einfachen Verhältnissen zu den Farbstoffen Brasilin und Hämatoxylin⁵⁾.

Bericht über die im Jahre 1884 ausgeführten Versuche, um herauszufinden, worauf die Reaktion des Holzes gegenüber Anilin und Phloroglucinsalzen beruhen⁶⁾.

Bestimmung des Holzschliffs mittels Phloroglucin: Statt wie bisher 2 g Papier mit 40 ccm Phloroglucinlösung zu versetzen, wodurch am Ende der Reaktionszeit nur langsam filtriert werden kann und nur je 10 ccm Filtrat zu jeder der beiden Bestimmungen mit Formaldehydlösung übrigbleiben, setzte Blasweiler¹⁾ noch 80 ccm 12proz. Salzsäure zu⁷⁾.

Benzidin gibt in saurer Lösung eine spezifische Holzreaktion; es verleiht verholzten Wänden, und nur diesen, eine kräftige gelb- bis rotorange Färbung⁸⁾. Ursoltartrat färbt verholzte Zellwände rot oder rotbraun. Dies ist keine Oxydasereaktion, sondern eine empfindliche Probe auf Lignin, besonders wertvoll für den Nachweis von Holzelementen im Pulpengewebe⁹⁾. Zur Ausführung der Mäuleschen Reaktion auf Lignin bedeckt man die Fasern mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat, nach einigen Minuten wäscht man das Kaliumpermanganat ab und entfernt das Manganperoxyd durch Behandeln mit Salzsäure ($D = 1,06$), wäscht mit Wasser nach und gibt einige Tropfen Ammoniak zu. Bei Gegenwart von Lignin tritt dabei eine tiefrote Färbung ein. Diese Reaktion ist empfindlich bei Harthölzern, tritt aber bei Conifereen nicht ein; diese geben eine dunkelbraune Färbung¹⁰⁾.

¹⁾ J. Größ, Berichte d. Deutsch. bot. Gesellschaft **38**, 361 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 979.

²⁾ Erich Schmidt u. Erich Graumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1860 bis 1873 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1473.

³⁾ M. G. Kotibhasker, Journ. Soc. Dyers Col. **37**, 11—13 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 573.

⁴⁾ Erik Hägglund, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **7**, 1—20 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 186.

⁵⁾ H. Wichelhaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 2054—2056 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 387.

⁶⁾ Ernst Fries, Papierfabr. **18**, 555 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 517.

⁷⁾ Th. Blasweiler, Papierfabr. **18**, 540 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 418.

⁸⁾ Hans Schneider, Zeitschr. f. wissenschaftl. Mikroskop. **31**, 51—69 [1914]; Chem. Centralbl. **II**, 802.

⁹⁾ Alfred J. Ewart, Proc. Royal Soc. London, Serie B **88**, 284 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 873.

¹⁰⁾ A. W. Schorger, Journ. of industr. a. engin. chem. **9**, 556—566 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 843.

Bestimmung des Lignins in Zellstoffen: 1 g des fein geraspelten Zellstoffs wird mit 10–20 cem 72proz. Schwefelsäure im Hartglasbecher durchgeknetet, sobald gallertartig geworden, mit 72proz. H_2SO_4 auf 80–100 cem aufgefüllt und 24 Stunden stehen gelassen. Dann wird mit 1–1½ Teilen Wasser verdünnt, nach dem Absitzen durch einen Gooch'schen Tiegel über Asbest filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gegläht und wieder gewogen. Gewichtsunterschied ist aschefreies Lignin. Der Ligningehalt der Handelszellstoffe ist sehr verschieden¹⁾. Direkte Ligninbestimmung in Zellstoffen durch Hydrolyse mit Säuren hat Becker²⁾ publiziert. In der Arbeit (Papierfabr. **17**, 1325–1327; Chem. Centralbl. **1920**, II, 347) ist eine Berichtigung der Tabelle erforderlich³⁾.

Bestimmung des Verholungsgrades von Pflanzensorten. Das von Waentig und Gierisch angegebene Verfahren zur Bestimmung des Aufschließungsgrades von verholzten Fasern⁴⁾ ist zur Ligninbestimmung in Pflanzenfasern geeignet, wenn man durch Vermeidung zu langer Einwirkung des Chlors die Fehlerquelle durch Beigabe von unterchloriger Säure ausschließt. Die Reaktion wurde in einem durch eine geschliffene Glasröhre verschließbaren U-Rohr mit einem durch 10proz. HCl geleiteten Chlorstrom vorgenommen. Der Vergleich der Chlorzahlen mit denjenigen der nach dem Verfahren von Willstätter und Zechmeister⁵⁾ mit HCl isolierten Lignine macht es wahrscheinlich, daß in dem unverzuckerbaren Rückstand das Lignin noch in relativ unversehrtm Zustand vorliegt. Die Chlorreaktion von Nadelholz und Roggenstrohlignin sind fast identisch. Die spezifische Wirkung des Chlors macht es auch als technisches Aufschließungsmittel beachtlich.

Die Methoden von König und Rump, von Willstätter und Zechmeister und von Krull werden geprüft. Die Herstellung von Lignin aus Zellstoff wird beschrieben. Versuche über die Rotfärbung des Holzlignins mit Phloroglucin + HCl ergaben, daß die Hydrolyse des Celluloseanteiles im Holz erst nach siebenmal ¼ stündiger Hydrolyse beendet war, erst nach dieser Zeit zeigte das Filtrat kein Reduktionsvermögen mehr. Die Färbung der getrockneten Proben war stets etwas schwächer als die der feuchten, nach siebenmal ¼ stündiger Hydrolyse trat sie bei dem getrockneten Präparat überhaupt nicht mehr ein. Zwischen Phloroglucinaufnahme und Rotfärbung besteht keine Beziehung. Eine Abspaltung von CH_3O , wie sie unter der Einwirkung der hochkonzentrierten Säure vor sich geht, beeinflusst die Reaktion mit Phloroglucin nicht. Sie findet bei milder Behandlung des Holzes mit HCl nur in geringem Grade statt und wächst mit der Dauer der Hydrolyse⁶⁾.

Angaben über die Erfahrungen, die mit den Ligninbestimmungen von Becker und Willstätter sowie der indirekten nach von Fellenberg gemacht sind. Die beiden erstgenannten Methoden geben allem Anschein nach etwas zu hohe Werte für den Ligningehalt, die aber als relatives Maß betrachtet werden können. Die Methode nach von Fellenberg kann zur Zeit als Ersatz der Methoxybestimmungen nach Zeisel Verwendung finden⁶⁾.

Wertstufenbestimmung von Zellstoffen auf Grund des Ligningehaltes. Es wird angeregt, die Begriffe „hart“, „normal“ und „weich“ zahlenmäßig auszudrücken. Dabei wird unter „hart“ die Eignung für Zwecke der Pergamynherstellung und unter „weich“ die Bleichfähigkeit verstanden. Zwischen diesen Grenzen liegende Zellstoffe heißt man „normal“⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Lösungsvorgang des Lignins in siedendem Phenol ist als ein Reaktionsvorgang aufzufassen, bei dem eine Oxyphenylgruppe in den Ligninkomplex eintritt, während gleichzeitig ein anderer Atomkomplex austritt⁸⁾. Das durch 62,5% Salzlösung niedergeschlagene Lignin (aus Sulfitablauge) wird als γ -Lignin, das Lignin des Filtrates als β -Lignin bezeichnet⁹⁾. Die Alkalischmelze des Lignins läßt keine Oxalsäure

¹⁾ Ernst Becker, Papierfabr. **17**, 1325–1327 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 347.

²⁾ Ernst Becker, Papierfabr. **18**, 43 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 567.

³⁾ Waentig u. Gierisch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **103**, 87 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 687.

⁴⁾ Willstätter u. Zechmeister, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 2401; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1209. — P. Waentig u. W. Gierisch, Zeitschr. f. angew. Chemie **32**, 173–175. Chem. Centralbl. **1919**, IV, 210.

⁵⁾ Emil Heuser u. Guido Wenzel, Papierfabrikation **19**, 1177–1184 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, II, 100.

⁶⁾ Rudolf Sieber, Zellstoff u. Papier **1**, 223–226 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, II, 162.

⁷⁾ H. Krull, Papierfabr. **19**, 65 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 483.

⁸⁾ K. G. Jonas, Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 289–291 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 954.

⁹⁾ K. H. Melander, Papierfabr. **19**, Beil. Cellulosechemie **2**, 41 [1921].

entstehen¹⁾. Die frühere Angabe, daß die Alkalischmelze des Lignins keine Oxalsäure entstehen läßt (Cellulosechemie **2**, 13 [1921]) wird dahin berichtigt, daß bei dieser Behandlung 20% Oxalsäure gebildet werden²⁾. Jonas³⁾ ist der Ansicht, daß bei der Entmethylierung von Lignin, das nach Willstätter und Zechmeister⁴⁾ dargestellt wurde, mit Bromwasserstoffsäure unter Umlagerung und unter Abspaltung einer Carboxylgruppe ein weiterer Furanring gebildet wird. Im Einklang mit der Tatsache läßt sich das entmethylierte Lignin durch Behandeln mit Alkali unter Druck nicht mehr in eine Säure überführen, ebensowenig löst es sich in siedendem Phenol. Die Ansicht, daß die Phenole des Urteers den Humusanteilen der Kohle entnommen und daß diese selbst auf das Lignin zurückzuführen ist, wird verteidigt⁵⁾. Die beiden Strohlignine des Beckmannaufschlusses (Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 285 [1921]) und des Sodaufschlusses (Wochenblatt f. Papierfabr. **51**, 2322 [1920]; **52**, 1581 [1921]) unterscheiden sich wesentlich im Sauerstoffgehalt. Auch durch eine neue Bestimmung wird das Ergebnis bestätigt; der Sauerstoffgehalt ist etwas kleiner, der Gehalt an Kohlenstoff etwas größer, so daß die Analyse besser auf die Bruttoformel $C_{40}H_{45}O_{13}$ paßt⁶⁾. Beim Behandeln von Holz oder Stroh mit Natronlauge in der Kälte stammt die gesamte gebildete Essigsäure aus der Ligninsubstanz. Beim Kochen von Holz oder Stroh mit Natronlauge mit oder ohne Überdruck stammt bei weitem die Hauptmenge der gebildeten Essigsäure aus dem Lignin, und nur ein kleiner Anteil aus der Cellulose⁷⁾.

Mol.-Gewichtsbestimmungen an dem aus Winterroggenstroh durch kalte Extraktion mit methylalkoholischer Natronlauge gewonnenem Lignin in gefrierendem Phenol und in siedendem Eisessig bestätigen die aus den analytischen Daten abgeleitete Größe des Mol.-Gewichtes. Gefrierpunktsbestimmungen von wässriger NaOH, die mit Lignin gesättigt war, zeigten Übereinstimmung mit den angenommenen Äquivalentgewicht. Die Berechnung des Mol.-Gewichtes des Natriumlignates in verschiedenen konzentrierten Lösungen wies auf eine im wesentlichen einstufige Dissoziation hin, die als elektrolitische gedeutet wurde: $C_{40}H_{42}O_{15}Na_2 = C_{40}H_{42}O_{15}Na' + Na'$. Nach graphischer Ausgleichung der ermittelten Gefrierpunkte ließ sich dieser binäre Zerfall mit dem Verdünnungsgesetz in Einklang bringen. Die Bestimmung der molaren Leitfähigkeit des Natriumlignates bei den gleichen Konzentrationen ergab ein leidlich konstantes Verhältnis zu den hygroskopisch berechneten Dissoziationsgraden. Die Prüfung der Ostwaldschen Valenzregel brachte eine neue Bestätigung der vorausgesetzten Werte und offenbarte die bei größerer Verdünnung auftretende zweite Stufe der elektrolitischen Dissoziation: $C_{40}H_{44}O_{15}Na' = C_{40}H_{43}O_{15}'' + Na'$. — Viele chemische und biochemische Tatsachen sprechen für eine größere Widerstandsfähigkeit des Lignins im Vergleich zur Cellulose, die Ergebnisse der Druckoxydation für eine aromatische Struktur des Lignins⁸⁾.

Hellbraunes Pulver mit deutlichem Geruch nach Vanillin, das noch das Gefüge des Holzes zeigt und frei von Zucker ist. — Die Löslichkeit in Calciumbisulfatlösung ist ganz gering. — Beim Behandeln mit 10proz. Natronlauge lösen sich bei 100° nach 2 Stunden 15,2%, beim Kochen nach 1 Stunde 14,5%, mit 5proz. Natronlauge 3 Stunden bei 170° 97,8%. — 5 g Lignin wurden mit 50 g Kaliumhydroxyd und 10 g Wasser und 50 g Bleisuperoxyd 4 Stunden auf 220° erhitzt. — Lignin und Bleisuperoxyd wurden allmählich zugesetzt. — Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und die Ligninsäuren mit Schwefelsäure ausgefällt. Erhalten 1,29 g. — Aus dem sauren Gesamtfiltrate konnten durch Abdestillieren keine Essigsäure, aber 0,015 g Ameisensäure gewonnen werden. — Aus dem Rückstand von der Destillation wurde durch Äther ein Körper ausgezogen, der Reaktion auf Protocatechusäure gab. Von Oxalsäure waren keine faßbaren Mengen vorhanden. — 8 g Lignin wurden mit 40 g Kaliumhydroxyd und 25 g Wasser 1,5 Stunden auf 185° erhitzt. Ungelöst blieben 0,01 g. — Die Ligninsäuren betragen 3,83 g = 48%, die in Alkohol völlig löslich waren. — Ein Teil der Ligninsäure wird daraus durch Äther gefällt.

¹⁾ Emil Heuser, Hans Roesch u. Ludwig Gunkel, Papierfabr. **19**, Beibl. Cellulosechemie **2**, 13—19 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 735.

²⁾ Emil Heuser u. Arne Winsvold, Cellulosechemie **2**, 113 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1411.

³⁾ K. G. Jonas, Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 289—291 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 954.

⁴⁾ R. Willstätter u. L. Zechmeister, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 2401 [1913] Chem. Centralbl. **1913**, II, 1209.

⁵⁾ Franz Fischer u. Hans Schrader, Brennstoffchemie **2**, 237—238 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1117.

⁶⁾ F. Paschke, Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 465 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1117.

⁷⁾ Hans Pringsheim u. Hans Magnus, Zeitschr. f. phys. Chemie **105**, 179 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 668.

⁸⁾ Ernst Beckmann u. Otto Liesche, Biochem. Zeitschr. **121**, 293—310 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1460.

— Die Zusammensetzung dieses Teiles ist 67,2% C und 3,5% H. — Der in Äther lösliche Teil ergab 63,7% C und 4,18% H. — Oxalsäure und Essigsäure wurden nicht gefunden. — Das Lignin wurde 2 Tage lang bei 0° mit feuchtem Chlor behandelt und das gelbe Chlorierungsprodukt in Alkohol gelöst. — Ein Teil der Lösung wurde bei Zimmertemperatur eingedampft; enthält 41,2%. — Zu einem einheitlichen Produkt konnte Högglund¹⁾ nicht gelangen. — Die Bromierung führte zu einem Produkt mit 64,4% Brom. — Mit alkalischer Permanganatlösung wurden aus 2 g Salzsäurelignin 0,075 g Essigsäure erhalten. — Mit einem Gemisch aus Kaliumchlorat (16 g) und Salpetersäure (100 ccm spez. Gewicht 1,16) gaben 3 g Lignin bei dreiwöchiger Behandlung 1,86 g Essigsäure, keine Oxalsäure. — 140 g Lignin gaben beim Erhitzen in eiserner, elektrisch geheizter Retorte 9 l Gas (CO_2 : 33%; CO : 17%; CH_4 : 12,5%; C_2H_6 1,4% H_2 : 13,6%; O_2 : 2,5%, Stickstoff und unbestimmte Teile 30%). — Außerdem wurden erhalten flüssige Produkte 54 g, davon 13,5 g Teer, er war stark kreosothaltig. — Erhalten Methylalkohol 0,94 g, Aceton 0,14 g, Essigsäure 0,9 g; Kohlerückstand 63 g.

Versuche der trockenen Destillation, der Oxydation mit HNO_3 und mit Ozon²⁾.

Derivate: Methylierung. Es ist nicht nötig, das Lignin vollständig in NaOH zu lösen, es genügt ein Verteilen darin. Bei vorsichtigem Erwärmen mit überschüssigem Dimethylsulfat unter Rückfluß tritt bei 60% lebhaftere Reaktion ein, man erhält ein gelbbraunes körniges Produkt mit einem Methoxylgehalt von 20,73% in quantitativer Ausbeute. Durch mehrmalige Methylierung steigt der Methoxylgehalt bis auf 26,29%. Versuche durch HCl methoxylfrei gemachtes Lignin erneut zu methylieren, gaben schwankende Werte³⁾.

Nitroverbindungen. Verfahren zur Darstellung von Abkömmlingen des Oxygignins und Oxygignons, dadurch gekennzeichnet, daß man salpetrige Säure oder salpetrige Säure entweichende Stoffe, beispielsweise Nitrit, unter Zusatz von Säure auf Oxygignin bzw. Oxygignon einwirken läßt⁴⁾.

Die entstehenden Nitroverbindungen von Oxygignin und Oxygignon bilden dunkelbraune bis braune Nadeln, diejenige des Oxygignins ist etwas heller als diejenige des Oxygignons. Die Nitroverbindungen sind wenig löslich und unlöslich in Wasser, verdünnter Säure und Alkohol, leicht in Alkalien. Sie sollen zur Herstellung von Farbstoffen dienen⁴⁾.

Alkalilignin. Die aus Schwarzlauge (aus Fichtenholz) mit Säure erhaltene Fällung wurde in Hauptfraktionen zerlegt, die vorläufig als α -Alkalilignin (in Alkohol unlöslich) $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{O}_{13}$ (?) und λ -Alkalilignin (löslich in Alkohol) $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_{12}$, bezeichnet werden. Es sind graugelbe amorphe Pulver, welche sehr leicht kolloidale Lösungen geben und sich wie hochmolekulare Phenole verhalten. Sie enthalten 3—4 (OCH_3) Gruppen auf je C_{40} -Komplex; bei der Behandlung mit Dimethylsulfat vergrößert sich dieser Gehalt auf etwa 6. — Beim Schmelzen mit Kali geben sie in beträchtlicheren Mengen Essigsäure und Protocatechusäure, außerdem noch Oxalsäure⁵⁾.

Ligninsulfosäuren (Bd. II, S. 245).

Zusammensetzung: Nach Hönig gewonnene Ca- und Ba-Salze der Lignosulfosäuren wurden analysiert. Die ihnen zugrunde liegenden Säuren sind folgende: für die Ba-Salze A, B und C, $\text{C}_{43}\text{H}_{50}\text{O}_{18}\text{S}_2\text{Ba}$, mit 4 Methoxylgruppen, für das Salz D, die um drei OCH_3 verringerte Form $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_{18}\text{S}_2\text{Ba}$, für das Salz E die drei Methoxylgruppen enthaltende $\text{C}_{74}\text{H}_{114}\text{O}_{48}\text{S}_2\text{Ba}$. In ihrem Aufbau nehmen verwandte höhere Phenole teil⁶⁾.

Darstellung: Bei dem Sulfitecelluloseverfahren in der Lauge vorhandenes Ca-Salz der Lignosulfosäure ist noch keineswegs als einheitlich zu betrachten. Seidel⁷⁾ und Hönig⁶⁾ verfahren in folgender Weise: Nach Einengen der Lauge, befreien sie die Rohsäuren, fällten sie durch Mineralsäure, saugten sie ab, und nach ihrer Überführung in die Ca- und Ba-Salze, fällten sie sie durch Zugabe von Alkohol in 6 Fraktionen. In der Lösung blieb ein durch Alkohol nicht fällbares Ba-Salz. Dieses wurde durch Eindampfen isoliert. Diese Substanz beträgt 20% der Gesamtmenge der Rohsäuren, welche sich in einer Menge von 8—10 g im Liter nicht eingegangter

¹⁾ Erik Högglund, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **7**, 1 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 187.

²⁾ Fritz König, Cellulosechemie **2**, 93—101 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1410.

³⁾ Emil Heuser, Robert Schmitt u. Ludwig Gunkel, Cellulosechemie, Beilage zu Papierfabr. **2**, 82—86 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1118.

⁴⁾ Erik Öman, D.R.P. 313 095, ausgegeben 2. Juli 1919; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 373.

⁵⁾ Bror Holmberg u. Teodor Wintzell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 2417 bis 2425 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 17.

⁶⁾ M. Hönig, Monatshefte f. Chemie **39**, 1—14 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 374.

⁷⁾ Seidel, Mitt. d. Technol. Gewerbemuseums Wien **7**, 287 [1897].

Lauge befinden. — Die Fraktionen wiesen Unterschiede auf, daher müssen die den Salzen zugrunde liegenden Säuren verschieden sein.

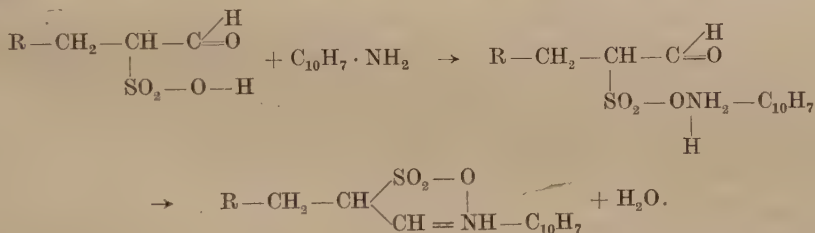
Physikalische und chemische Eigenschaften: Alle Salzfraktionen stellen gelbe bis braune Körper dar, alkoholflecht an der Luft stehen gelassen, wird die flockige Fällung schmierig und erstarrt zu einer pechartigen Masse. Nach dem Trocknen sind die Salze nicht hygroskopisch. Alle Fraktionen sind amorph. Die freien Säuren sind in Wasser, Alkohol und Essigsäure löslich, sonst unlöslich. Die wässrige Lösung der Salze reagiert schwach sauer. Die freien Säuren bilden mit Pyridin und Anilin Salze; sie sind starke Säuren, die CO_2 und Essigsäure aus ihren Verbindungen austreiben¹⁾. —

Angaben über die Gewinnung des Ausgangsmaterials, Löslichkeit, Farbe, Leitfähigkeit und Dissoziation, Zersetzungsspannung und Mol.-Gewicht, Analyse, Verhalten gegen Reduktions- und Oxydationsmittel, bei der Elektrooxydation, der Ozonisierung, beim Erhitzen mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$, der Destillation mit überschüssigem Wasserdampf und bei der trockenen Destillation²⁾.

β -Naphthylaminsalz gibt mit Lignosulfosäure nach Entfernung des reversibel gebundenen Sulfits in saurer Lösung eine gelbe Fällung, die auf 1 Stickstoff- etwa 1,2 Schwefelatome enthält, in der Flüssigkeit bei etwa 70° schmilzt, aber in trockenem Zustande unschmelzbar ist. — Das trockene Salz ist in Methylalkohol unlöslich, zerfließt jedoch darin zu einer teigigen Masse. — Wärme, verdünnte Alkalien lösen das Salz unter Abscheidung eines Teiles des Naphthylamins. Klason erklärt die Bildung des Salzes wie folgt³⁾. — Im Lignin ist vermutlich ein Komplex



vorhanden, der mit schwefliger Säure und Naphthylamin unter Bildung folgender Verbindung reagiert:



Man erhält demnach ein isomeres Ammoniumsalz mit dem Aldehydkomplex gekoppelten Naphthylamine, so daß das Ganze eine cyclische Verbindung bildet, was sowohl Unlöslichkeit als auch die Farbe erklärt. — Wird nun dieses Salz mit Alkalien behandelt, so wird der Ring auf zweierlei Weise gespalten. — Teils wird das Alkalisalz der Säure $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{SO}_2-\text{OH}$ gebildet, teils auch das Alkalisalz der Lignosulfosäure selbst und freies Naphthylamin. — Bei Zusatz einer Säure wird das cyclische Ammoniumsalz regeneriert, da ja die Koppelung in saurer Lösung geschieht, gleichwie dasselbe cyclische Salz bei Zusatz eines Naphthylaminsalzes zu der freigemachten Lignosulfosäure entstehen muß.

Ganz ähnlich verhält sich Zimtaldehyd, das die Acroleingruppe ebenfalls besitzt und gibt mit Phloroglucin eine dem Lignin ähnliche Reaktion und mit Naphthylamin und schwefliger Säure ein Salz, das dem obenerwähnten sehr nahe steht³⁾.

Beim Erhitzen von Ligninsulfosäuren mit Kalilauge in eisernen Bomben auf $130-180^\circ$ konnte man eine minimale Menge feiner, weißer, angenehm nach Vanillin riechender, aber wahrscheinlich nicht mit Vanillin identischer Nadelchen erhalten. — In der Kalischmelze der Lignosulfosäuren beginnt die Abspaltung des Schwefels aus seiner organischen Bindung bei 130 bis 140° und steigt dann langsam mit der Temperatur, wird aber erst bei 300° praktisch vollständig. Bei $160-170^\circ$ sind etwa $\frac{1}{3}$, bei 200° kaum $\frac{2}{3}$ des Schwefels abgespalten. — Bei allen Salzfraktionen läßt sich die verschmolzene organische Substanz in 3 Anteile zerlegen. Beim Lösen der Schmelze in Wasser, Ansäuern, Absaugen und Waschen mit Wasser hinterbleibt ein in Wasser unlöslicher Anteil; vom den in Lösung gebliebenen Teil ist ein Teil mit Äther extrahierbar, ein anderer nicht. Aus der ätherlöslichen Fraktion konnte in sämtlichen Fällen nur Proto-

¹⁾ M. Hönig, Monatshefte f. Chemie **39**, 1—14 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 374.

²⁾ Fritz König, Cellulosechemie **2**, 93—101 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1410.

³⁾ Peter Klason, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 706 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 98.

catechusäure in einer Menge von 10–15% des Ausgangsmaterials isoliert werden. — Da die Salze rund 25% der Gruppe $(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$ enthalten, macht die gewonnene Protocatechusäure 13–19% der organischen Substanz des Ausgangsmaterials aus. — Von der restlichen Menge der organischen Substanz läßt sich aus der Schmelze etwa $\frac{1}{3}$ in Form eines säureunlöslichen amorphen Pulvers von saurem Charakter erhalten; weiter scheidet die ausgeätherte Lösung beim Eindampfen zur Trockene und Wiederaufnehmen in Wasser geringe Mengen organischer Substanz ab, während andere Mengen wieder in Lösung gehen, etwa 80% des Ausgangsmaterials können nach durchgeführter Schmelze wieder aufgefunden werden¹⁾. — Aus allen 3 Fraktionen der Lignosulfosäuren läßt sich durch Kochen mit gesättigtem Barytwasser in 33% Ausbeute das Ba-Salz einer Gerbsäure²⁾ der Catechugruppe gewinnen.

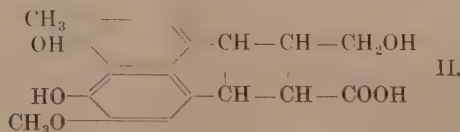
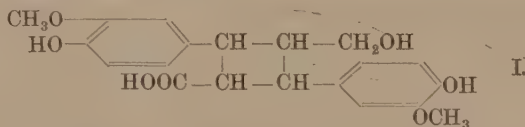
Durch Alkalibehandlung geht Lignin in Ligninsäure über. Die Bildung der Säure geht sichtlich unter Molekülverkleinerung und Strukturveränderung vor sich. Unter Abspaltung eines größeren Komplexes entsteht eine braungefärbte amorphe Säure. Sie enthält Furanringe nicht mehr³⁾.

Bei der Einwirkung von Ozon auf Holz die Bildung eines Ozonids anzunehmen, liegt kein Anlaß vor. Versuche zur Formation von positiven Bleisammlerplatten mit Ligninsulfosäure ergaben, daß bei der Formation mit reinem, mit Äther gefälltem ligninsulfosaurem Barium die Porosität der Schicht den praktischen Anforderungen genügt. Eine Umfällung der Ligninsulfonate mit Alkohol ist nicht nötig⁴⁾.

Klason vermutet, daß Hönig und Fuchs⁵⁾ bei den Analysen ihres durch Kochen von Bariumlignosulfonaten mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ erhaltenen wasserlöslichen Salzes $\text{Ba} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_{10}\text{S}$ aus unbekannten Gründen zu hohe Wasserstoffwerte erhalten haben; ihre übrigen Werte bestätigen eher die α -Ligninformel von P. Klason⁶⁾, wonach das Salz die Zusammensetzung $\text{Ba} \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_{11}\text{S}$ hätte. Der im α -Lignin vorhandene Acroleinkomplex $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$ wird bei obiger Reaktion unter gleichzeitiger Abspaltung eines Methoxyls in die entsprechende Acrylsäure $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ übergeführt, die als Sulfonsäure $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SO}_3\text{H})(\text{CO}_2\text{H})$ das wasserlösliche Ba-Salz liefert⁷⁾. Die Ligninsulfosäure ist relativ hochmolekular und besteht aus einer Mischung, in der die beteiligten Komponenten ungefähr dieselben Eigenschaften besitzen. Es besteht geringe Aussicht, krySTALLisierte α -Ligninsulfosäure zu erhalten⁸⁾.

Über die Verwertung eingedampfter Sulfitablaugen als Trockenfuttermittel und über die Bestimmung des Zuckers in derselben, siehe König und Becker⁹⁾.

Der dem Sulfitlaugenlacton zugehörigen Oxyssäure wird die allerdings noch nicht sicher-gestellte Formel I oder II zugeschrieben:



¹⁾ Max Hönig u. Walter Fuchs, Monatshefte f. Chemie **40**, 341–349 [1919].

²⁾ Max Hönig u. Walter Fuchs, Monatshefte f. Chemie **41**, 215–222 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 14.

³⁾ K. G. Jonas, Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 289–291 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 954.

⁴⁾ Fritz König, Cellulosechemie (Beilage zum Papierfabr.) **2**, 117–122 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 125.

⁵⁾ Hönig und Fuchs, Monatshefte f. Chemie **41**, 215 [1920].

⁶⁾ Paul Klason, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 1864 [1920].

⁷⁾ Peter Klason, Zellstoff u. Papier **1**, 56 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1117.

⁸⁾ H. A. Melander, Cellulosechemie **2**, 69; Beilage zur Papierfabr. **19**, Chem. Centralbl. **1921**, IV, 721.

⁹⁾ J. König u. E. Becker, Heft 26 der Veröffentlichungen der Landwirtschaftskammer für die Provinz Westfalen: Papierfabr. **17**, 1083–1086, 1103–1108, 1150–1154, 1171–1174 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 5.

Aus der alkalischen Lösung des Lactons wird sie mit Essigsäure gefällt. Aus Haaren oder feinen Nadeln bestehende Büschel. Löst sich etwas weniger schwer als das Lacton in Wasser und Alkohol, in Aceton mäßig löslich. Beim Erhitzen im Capillarrohr beobachtet man ein Sintern oder sogar ein Aufschäumen bei etwa 185°, hierauf Schmelzen wie bei dem Lacton. — $[\alpha]_D^{20} = +28^\circ$ (in Aceton); $[\eta]_D^{20} = +360^\circ$ (in verdünnter NaOH). — Die Na-Salzlösung gibt mit Salzlösungen der Schwermetallsalze Fällungen, Gallerten oder feinkörnige Fällungen¹⁾.

Derivate: Lacton der Diguajacoltetramethylecarbinolcarbonsäure $C_{20}H_{20}O_6$. Äußerst wenig löslich in Wasser, wenig löslich in Benzol, etwas leichter, aber immer noch wenig löslich in Äther, CH_3OH oder Alkohol und Eisessig in der Kälte, leichter in der Wärme; in den Alkoholen etwas leichter löslich, wenn sie etwas wasserhaltig sind. Mäßig löslich in Aceton (1 g in 25 ccm), leichter beim Erwärmen. Aus Alkohol oder aus Aceton + Wasser oder + Benzol mikroskopische, weiße und schwach seidenglänzende, schmale, 6—8seitige Tafelchen oder flache, schräg abgeschnittene oder kielförmig oder 3seitig zugespitzte Prismen. Schmelzpunkt bei oder einige Grade über 250° nach geringer Sinterung und Mißfärbung; durch langsames Erhitzen kann der Schmelzpunkt wesentlich erniedrigt werden. $[M]_D^{20} = -189$ bis -196° (in Aceton). — Die Lösungen in Alkali, die von CO_2 nicht gefällt werden, färben sich an der Luft graugelblichbraun; langsamer und weniger intensiv bei sorgfältig gereinigtem Material. In alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ grün gefärbt; die Farbe schlägt allmählich in Bräunlich um. Mit Nitrit und konzentrierter H_2SO_4 eine braune Lösung, die allmählich grünlich und dann violett wird. Phloroglucin (+ HCl) gibt keine Reaktion, aber eine bereits von der Luft angegriffene Lösung in Alkali gibt eine intensive kirschrote Färbung. Eine alkalische Lösung gibt schnell einen Ag-Spiegel, reduziert aber Fehlingsche Lösung nicht¹⁾.

Amid, $C_{20}H_{22}O_6N$, Schmelzpunkt 139—140, bei 143° Aufschäumen. $[M]_D^{20} = +317^\circ$ (in Aceton). Merkbar löslich in heißem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol.

Diacetylderivat, $C_{24}H_{24}O_8$. Flächenreihe, prismatische Tafeln, Schmelzpunkt 221—222°.

Monosulfosäure der Oxyssäure, $C_{20}H_{22}O_{10}S$. Mit 97 proz. H_2SO_4 bei Zimmertemperatur. Aus Aceton + Benzol grobkristallinisches Pulver; hygroskopisch. Nach dem Trocknen über P_2O_5 , Schmelzpunkt 172—173° unter Aufschäumen zu einer braunen Schmelze.

Bromderivat¹⁾, $C_{20}H_{17}O_6Br_3$. In Äther gelöst und aufgeschlämmt, mit Brom versetzt. Krystallinische Abscheidung, aus Aceton + Wasser, voluminöses Pulver, das aus kleinen, zu Sternen und Blättern vereinigten, nadelförmigen Prismen besteht. Schmelzpunkt 238—240° unter Aufschäumen nach Braunfärbung; Sinterung von etwa 230° ab. $[\alpha]_D^{22} = +20,5^\circ$.

Dimethylsulfitaugenlacton²⁾. Wird dargestellt aus dem sog. Sulfitlaugenlacton mit Dimethylsulfat. $C_{20}H_{24}O_6$. Aus heißem Alkohol weiße, seidenglänzende Haare, Schmelzpunkt 179—180°. $[M]_D^{18} = -388^\circ$ (in Aceton). Fast unlöslich auch in heißem Wasser, wenig löslich in absolutem, etwas leichter in schwach wasserhaltigem Alkohol und mäßig löslich in Aceton. Löst sich nur langsam in Laugen; mit konzentrierter Lauge Abscheidung des Alkalisalzes der Oxyssäure als salbenartige Masse.

α -Dimethylsulfitaugenoxysäure²⁾, $C_{22}H_{16}O_7$. Aus sehr verdünnter Alkalilösung mit Essigsäure gefällt. $[\alpha]_D^{20} = +157^\circ$ (in Aceton). — Beim Erhitzen schmolz die Säure zuerst unter Aufschäumen bei Temperaturen zwischen 150—156°, oft nach vorhergegangener Sinterung, erstarrte dann wieder und verflüssigte sich dann aufs neue bei der Schmelztemperatur des Lactons, 178—180°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Äther, in heißem Wasser löst sie sich einigermaßen; in kaltem Alkohol wenig löslich, mäßig löslich in heißem Alkohol und Aceton. Bicarbonatlösung nimmt sie bei gewöhnlicher Temperatur auf. — Na-Salz. Äußerst feine, verfilzte Nadeln. — Ba-Salz. Feine weiße Haare.

β -Dimethylsulfitaugenlacton²⁾, $C_{22}H_{24}O_6$. Dargestellt durch Behandeln des dimethylierten Lactons mit Na-Alkoholat in der Kälte oder Wärme, wie auch durch Methylieren des Alkoholproduktes des Sulfitlaugenlactons. Aus Alkohol feine, weiße seidenglänzende Nadeln, Schmelzpunkt 142—143°. Unmerkbar kleines Drehungsvermögen.

β -Dimethylsulfitaugenoxysäure²⁾, $C_{22}H_{26}O_7$. Leichter löslich in Alkohol und Aceton als die α -Verbindung. Beim Erhitzen schmolz die getrocknete Säure unscharf bei etwa 95° zu einer trüben Schmelze, welche sich beim fortgesetzten Erhitzen aufklärte und ein paarmal wieder erstarrte, um aufs neue bei 155° zu schmelzen. Mitunter blieb aber das Wiedererstarren aus. —

¹⁾ Bror Holmberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 2389—2406 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 15—16.

²⁾ Bror Holmberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 2406—2417 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 16—17.

$[\text{M}]_{\text{D}}^{20} = +211^{\circ}$ (in Aceton). Beim Erhitzen der Säure mit Wasser oder in Alkohol wurde das Lacton zurückgebildet¹⁾.

Suberin, Korksubstanz (Bd. II, S. 245; Bd. VIII, S. 83).

Bildung: Der Bildung einer Korkschicht in der süßen Kartoffel geht die Bildung einer Schicht stärkefreier Zellen voran von gewöhnlich 3—10 Zellen Tiefe unterhalb der verletzten Oberfläche; diese Schicht bildet gegen die Infektion durch Mikroorganismen einen Schutz²⁾.

Phellonsäure (Bd. II, S. 249; Bd. VIII, S. 84).

Korkpulver wird mit alkoholischem Kali verseift und der Alkohol mit Wasserdampf verjagt. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz der Phellonsäure, die durch Scurti und Tommasi³⁾ als α -Oxybehensäure erkannt wurde, aus.

Bestandteile der cutinisierten Zellmembran.

Cutocellulose (Bd. II, S. 252; Bd. VIII, S. 84).

Raffia (bestehend aus Epidermis, Cuticularschicht mit darunterliegendem Sklerenchym) gibt bei der alkalischen Hydrolyse von harzartigen Säuren begleitete charakteristische Fettsäuren. Organische Lösungsmittel extrahieren 3—3,5% benzollösliche, 4—5% acet unlösliche Stoffe. Der allgemeine Charakter ist derjenige eines oxydierten Celluloselignocelluloseätheresters mit sauren Funktionen⁴⁾.

¹⁾ Bror Holmberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 2406—2417 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 16—17.

²⁾ J. L. Weimer u. L. L. Harter, Journ. of agricult. research. **21**, 637—647 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1249.

³⁾ F. Scurti u. G. Tommasi, Gazz. chim. ital. **46**, II, 159—168 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1117.

⁴⁾ C. F. Cross u. E. J. Bevan, Journ. Soc. Dyers Col. **35**, 70—75, 101; Chem. Centralbl. **1919**, III, 56.

Glykogen (Bd. II, S. 254; Bd. VIII, S. 85).

Von

Géza Zemplén-Budapest.

Konstitution: Über den Aufbau des Glykogens¹⁾. Die Betrachtungen, die Karrer über den Aufbau der Stärke angestellt hat, haben auch für das Glykogen Gültigkeit. Er faßt das Glykogen als polymerisierte Diamylose auf; der Polymerisationsgrad ist aber ein anderer als derjenige der Stärke²⁾.

Vorkommen: Mangelot³⁾ hat an *Lemanea* morphologisch die Körnchen untersucht, die sich mit Jod-Kaliumjodidlösung braun färben. Er kommt zu demselben Ergebnis wie Errara auf Grund chemischer Untersuchungen, daß sie nämlich nicht der Stärke, sondern dem Glykogen nahestehen. Dasselbe gilt auch für die marinen Rhodophyceen. In der Trockenhefe 8,09%⁴⁾. Der Glykogengehalt der Asteroideen, Lamellibranchiaten, Crustaceen, Elasmobranchiern und Teleostiern wurde von Kilborn und Macleod⁵⁾ bestimmt.

In den Schließmuskeln von *Mytilus edulis* 1,5%⁶⁾. Süßwasserfische enthalten erhebliche Mengen von Glykogen. Die Leber, mit ihrem hohen Glykogengehalt, spielt auch bei den Fischen die Rolle des Aufspeicherungsorgans im Kohlenhydratstoffwechsel. Glykogengehalt 2,5 bis 12,94%. Der Einfluß des Hungers auf den Glykogengehalt der Leber ist abhängig von der Beweglichkeit der betreffenden Fischart. Bei erstickten Tieren nimmt der Gehalt schnell ab. Im Fleisch von totem Lachs und Kabeljau war kein Glykogen, während die Leber des Lachses noch 0,5% etwa 8 Tage nach dem Tode enthielt. Der Glykogengehalt der Muskeln der Fische schwankt von 0—0,68%. Der Eierstock enthält 0—0,59%, der Hoden nur Spuren, höchstens 0,082%⁷⁾. Durch Mästen mit Eiweiß und Kohlenhydraten wird beim Hund der Glykogengehalt der Leber in Maximo 16,44%⁸⁾.

Nachweis und Bestimmung: *Oidium lactis* kann zum Nachweis von Glykogen dienen⁹⁾.

Bestimmung von Glykogen und Zucker in der Leber: 25 g frische zerkleinerte Leber behandelt man mit flüssiger Luft, bis die Masse fest und pulverisierbar geworden ist. Man zerreibt alsdann die Leber zu Pulver, übergießt sie mit 100 ccm 5proz. Salzsäure, läßt 24 Stunden bei etwa 0° stehen, erhitzt 30 Minuten im Autoklaven bei 120°, neutralisiert mit Natronlauge in Gegenwart von Lackmus und fällt die Eiweißstoffe durch Quecksilbernitrat aus. Das mit Natronlauge neutralisierte Filtrat bringt man in einen Meßkolben, ergänzt das

¹⁾ Hans Pringsheim, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **27**, 4—10 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 634.

²⁾ P. Karrer u. C. Nägeli, Helv. chim. acta **4**, 264 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 936. — P. Karrer, Zeitschr. f. angew. Chemie **35**, 85 [1922].

³⁾ G. Mangelot, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **84**, 406—409; Chem. Centralbl. **1921**, I, 1021.

⁴⁾ Max Rubner, Münch. med. Wochenschr. **63**, 629—631 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 30.

⁵⁾ L. G. Kilborn u. J. J. R. Macleod, Quart. Journ. of experim. Physiol. **12**, 317; Chem. Centralbl. **1921**, III, 670.

⁶⁾ B. C. P. Jansen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **85**, 231—232 [1913]; Centralbl. f. Physiol. **27**, 263—264 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 369.

⁷⁾ Bernhard Schöndorff u. Kurt Wachholder, Arch. f. d. ges. Physiol. **157**, 147—164 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2007.

⁸⁾ P. Junkersdorf, Arch. f. d. ges. Physiol. **187**, 269 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 246.

⁹⁾ Beijerinck, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**, 1089 bis 1097 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 761.

Volumen durch Waschwasser auf 300 cem, entfernt das überschüssige Quecksilber durch Zinkstaub, filtriert und bestimmt den Zucker nach Bertrand, der auf Glucose berechnet wird¹⁾.

Das Verfahren von Schönfeld und Krampf²⁾ ist von Salkowski³⁾ für die Bestimmung von Hefeglykogen ungeeignet befunden, denn Hefengummi ist dabei kaum zu beseitigen. Wenn dies auch möglich ist, so erhält man noch immer viel zu hohe Werte, da ein Teil der Zellmembran sich in heißer Kalilauge auflöst und sich ganz wie Glykogen verhält²⁾. Das (Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 1559 [1912]) beschriebene Verfahren liefert auch bei der Bestimmung des Glykogens in Muskelfleisch zuverlässige Resultate. Die Ergebnisse der neuen Methode sind im Vergleich zu denjenigen der Pflügerschen um so höher, je glykogenärmer das Muskelgewebe ist. Außer dem Glykogen werden mit der Methode keinerlei reduzierende Stoffe mitbestimmt⁴⁾. Die Bestimmung des Glykogens in normalen und diabetischen Muskeln wird nach Pflüger ausgeführt⁵⁾. Glykogen gibt mit Jod in wässriger Lösung eine rotbraune Färbung, deren Intensität bei großer Verdünnung mit dem Glykogengehalt wächst. Zur Bestimmung in der Leber zerstört man 3 g Substanz mit 200 g 60 proz. Kalilauge, fällt mit dem gleichen Volumen 95 proz. Alkohols, löst in 10 cem warmem Wasser, neutralisiert und versetzt pro Kubikzentimeter mit 1 Tropfen einer Lösung von 1 g Jod und 2 g Jodkalium in 20 cem Wasser⁶⁾.

Physiologische Eigenschaften: Glykogen wird von *Micrococcus spumaeformis* assimiliert⁷⁾. Drusestreptokokkus spaltet Glykogen unter Bildung von Säure⁸⁾. Keine Bildung von Säuren durch *Bacillus phenologenes* in Peptonwasser mit Glykogen usw.⁹⁾¹⁰⁾.

Die Vergärung des Glykogens durch den *Bacillus macerans* ist weit schwieriger als die der Stärke. Von vornherein muß bemerkt werden, daß schon die Fortzüchtung des *Bacillus* aus Kartoffelkeilen keine so leichte Sache ist, wie man eigentlich annehmen sollte. Es schleichen sich auf dem für viele Bakterien geeigneten Züchtungsmaterial unvermutet Verunreinigungen ein, die nur mit Hilfe genauer mikroskopischer Kontrolle und gleichzeitiger Prüfung durch Anlegen von Agarplatten zu erkennen sind. Das Fortzüchten auf Kartoffelkeilen ist aber Vorbedingung für die Erhaltung der Gärkraft des *Bacillus macerans*; auf Agar oder Gelatine wird sie geschwächt und erst durch neue Züchtung auf Kartoffel kann sie wieder aufgefrischt werden. Der *Bacillus macerans* wächst übrigens sehr gut auf einem aus Rinderblut hergestellten Agarnährboden und büßt nichts von seinem Gärvermögen ein. — Ein mit einer Öse einer solchen Agarkultur geimpftes Kartoffelröhrchen zeigt schon am nächsten Tage dieselbe intensive Gasbildung mit nachherigem Zerfall des Kartoffelkeils wie beim Impfen aus einer gut entwickelten Kartoffelkultur. Ob diese Eigenschaft des *Bacillus macerans* beim Fortzüchten durch viele Generationen hindurch auf dem Agarnährboden erhalten bleibt, konnte noch nicht festgestellt werden. Impft man eine Öse einer Kartoffelkultur in eine sterile Glykogenlösung, so gelingt es nicht, sie in Gärung zu versetzen. Dazu ist nötig, daß man einen ganzen frisch mit dem *Bacillus* bewachsenen Keil etwa in dem Zustande, in dem er zu zerfallen beginnt, in die Glykogenlösung überträgt, wie ja auch bei der Stärkegärung auf diese Art geimpft wird. Dieses Übertragen bringt immer gewisse Gefahren mit sich; bei der Stärke sind sie wenig gefährvoll, denn hier verläuft die Vergärung mit derartiger Kraft, die Entwicklung des *Bacillus macerans* ist eine so rapide, daß dadurch irgendwelche, beim Übertragen des Keils in den Stärkekleister mitgezogene Luftkeime an der Entwicklung gehindert werden. Anders beim Glykogen: Die Vergärung verläuft hier sehr schleppend, sie muß mehrere Wochen ausgedehnt werden, ehe man den gewünschten Effekt erzielt; der Überwucherung durch Verunreinigungen ist also eine

¹⁾ H. Bierry u. Z. Gruzewska, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **158**, 1828 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 436.

²⁾ Schönfeld u. Krampf, Chem. Centralbl. **1911**, I, 1603.

³⁾ E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **92**, 75—88; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1008.

⁴⁾ H. Bierry u. Z. Gruzewska, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 1491—1493 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 177.

⁵⁾ F. Forschbach u. H. Schäfer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **82**, 344—367 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1052.

⁶⁾ R. Thieulin, Journ. pharm. et chim. [7] **21**, 91—93 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 683.

⁷⁾ Henri Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **160**, 151—152 [1915].

⁸⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **76**, 111—117 [1916]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

⁹⁾ Albert Berthelot, Annales de l'Inst. Pasteur **32**, 17—36 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 130.

¹⁰⁾ Hans Pringsheim u. Stefanie Lichtenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 364 [1916].

günstige Gelegenheit geboten, die durch die im Glykogen vorhandenen Spuren von Eiweiß noch gefördert werden. Man muß sich deshalb durch Probenahmen aus der Gärflüssigkeit und Anlegen von Agarplatten davon überzeugen, daß am Ende die Glykogenvergärung in Rein-kultur gelungen ist. Bei der Vergärung von Glykogen durch den *Bacillus macerans* werden dieselben Abbauprodukte gebildet wie aus Stärke. Der einzige Unterschied mag sein, daß das Dextrin β , die β -Hexaamylose, im Verhältnis zum Dextrin α , der Tetraamylose, in größerer Menge entsteht, als bei der Stärke. Während bei der Stärke auf 12 g Hexaamylose 70 g Tetraamylose entstehen, konnte aus Glykogen auf 1,5 g Hexaamylose nur etwa 0,5 g Tetraamylose gewonnen werden. — Doch dürfen aus diesem Befund keine besonderen Schlüsse auf die Beziehung der genannten Amylosen in Stärke bzw. Glykogenmolekül gezogen werden, da wir nicht wissen, ob der *Bacillus macerans* bei der Vergärung nicht aus dem Hexasaccharid Tetrasaccharid bilden kann.

Zur Ausführung der Versuche muß sehr reiner, möglichst aschefreier Glykogen verwendet werden. — Z. B. werden 35 g Glykogen in 5 proz. wässriger Lösung sterilisiert und mit einer Kartoffelkultur des *Bacillus macerans* beimpft. Die Gärung setzt bei 37° ganz allmählich ein. Nach 2 Tagen beobachtet man das Aufsteigen der ersten Gasblasen. — Dann verstärkt sich die Gasabgabe, so daß die in der Lösung vorhandenen Eiweißflocken an die Oberfläche der Gärflüssigkeit gehoben werden. — Dieses Stadium der Gärung dauert etwa eine Woche, dann flaut es wieder ab, bis nach 4 Wochen keine Gasabgabe mehr bemerkbar ist. Die filtrierte Lösung wird mit kolloidalem Eisenhydroxyd gefällt und das Filtrat nach dem Absaugen und Waschen des Eisenniederschlags zusammen mit den Washwässern unter vermindertem Druck bei 50° auf 10 ccm eingedampft. Bei der Vergärung des Glykogens bilden sich weit weniger nicht krystallinische Zwischendextrine als bei der der Stärke. Eine Ausfällung mit organischen Lösungsmitteln ist deshalb unnötig. Bei 24stündigem Stehen im Eisschrank krystallisiert das Dextrin β direkt aus. — Es wird scharf abgesaugt und ist dann noch mit einer geringen Menge des auch hier gebildeten Schlammes der mutmaßlichen Octaamylose vermengt. — Das Produkt wird deshalb nochmals in mehr Wasser, etwa 40 ccm gelöst, der Schlamm nach eintägigem Stehen abfiltriert, die Lösung von neuem konzentriert, und die nun reine β -Hexaamylose zurückgewonnen. — Ausbeute 1,5 g. — Das Dextrin α läßt sich bei der geringen Menge am besten über sein Jodadditionsprodukt isolieren, das beim Versetzen des Filtrates vom Dextrin β mit Jodjodkaliumlösung in den für diese Reihe charakteristischen, metallglänzenden grünen Nadeln gewonnen wird. Sie wird nach dem Waschen mit Wasser in wässriger Lösung mit Silbercarbonat zerlegt, das Jodsilber abfiltriert, das gelöste Silber mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und sein Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der Trockenrückstand wird mit 96 proz. Alkohol übergossen, der Alkohol zum Sieden gebracht und bis zur Lösung tropfenweise heißes Wasser zugegeben. — Bald krystallisiert aus der gewonnenen filtrierten Lösung die Tetraamylose. —

In den Weinhefen spielt es die Rolle eines wirklichen Reservestoffes, wie auch Volutin¹⁾. Über Glykogenbildung bei verschiedenen Hefen²⁾. *Mycoderma cerevisiae* ist ein schwacher Glykogenbildner, ebenso *Torula alba* und *Willia anomala*. Bei *Cholora mycoderma* scheinen verschiedene Temperaturen zur Bildung des Glykogens von geringerer Bedeutung zu sein. Für Brauereihefen liegt das Optimum der Glykogenbildung bei 30°³⁾.

In untergäriger Bierhefe sinkt zu Anfang der Gärung der Glykogengehalt erheblich; bei mit Nährlösung vorbehandelter Hefe tritt aber eine solche Verminderung des Glykogens nicht ein, sondern es steigt im Gegenteil der Glykogengehalt stark an. — Mit diesen Steigerungen des Glykogengehaltes fallen zusammen Minima des Invertasegehaltes. Wird die Hefe nach 20stündiger Vorbehandlung wiederholt in neue Nährlösung übergeimpft, so steigt mit jeder Überführung der Glykogengehalt und erreicht schließlich ein Maximum⁴⁾. — Das beim Trocknen der frischen Hefe entstehende Glykogen bildet sich aus dem Plasma der Zelle. Die Menge hängt von der Temperatur des Trocknens ab; je niedriger die Temperatur, um so geringer die Glykogenbildung. Diese findet nur in der lebenden Zelle statt. Wird lebende Hefe bei 45° gehalten,

¹⁾ K. Krömer, Landwirtschaftl. Jahrb. **52**, Erg.-Bd. **1**, 104 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 1064.

²⁾ Heinrich Zikes, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt. **49**, 353 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 39.

³⁾ Heinrich Zikes, Allg. Zeitschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. **47**, 45—48 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 762.

⁴⁾ Sixten Kullberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **92**, 340—389 [1914].

so veratmet sie das bereits vorhandene und neugebildete Glykogen¹⁾. Es wurde untersucht, in welcher Weise Bildung von Glykogen und Entwicklung von CO_2 bzw. Zuckerverlust in den die Hefe umgebenden Lösungen zusammenhängen. Es ergab sich, daß, obwohl Glykogen bei der Gärung verbraucht wird, die prozentige Reduktionsänderung kleiner ist als die Drehungsänderung. Verbraucht werden im Durchschnitt von 1 g Hefe 0,08 g Glykogen, entsprechend ca. 0,09 g Glucose. Dies entspricht einem Mehrverbrauch von rund 1% Glucose. Da aber der Wert $A - C$ (A = proz. Drehungsrückgang, C = proz. Menge entwickelte CO_2) nicht der Menge angewandter Hefe proportional ist, vielmehr davon fast unabhängig ist, kann die Differenz keineswegs ganz auf Rechnung der Bildung von Glykogen gesetzt werden. Tritt Glykogen als Gärungszwischenprodukt auf, so ist dadurch nicht die Differenz $A - C$ verursacht, und so muß vorher eine sehr schnelle Isomerisation der Hexosen stattfinden²⁾.

Die Differenz $A - C$ kann nicht von der Bildung von Glykogen herrühren, da dieses Kohlenhydrat beim Auftreten der genannten Differenz nicht gebildet wird, sondern verschwindet³⁾. Als Kohlenstoffquelle für *Aspergillus niger* gibt Glykogen nur eine kleine Pilzernte⁴⁾.

Die weiblichen und männlichen Geschlechtsdrüsen der Echinodermen enthalten größere Mengen von Reservestoffwechselprodukten, z. B. Glykogen. Diese Reserven werden nur langsam angegriffen; beim hungernden Tiere dagegen sofort verbraucht. In einer stark glykogenangereicherten Geschlechtsdrüse tritt auch 2 Tage nach dem Tode keine Zuckerbildung auf⁵⁾. Die Larven von *Gastrophilus equi* (Clark) enthielten Glykogen in 100 g Trockensubstanz am 17. Jan. 1912: 25,9 g, am 1. Febr. 1912: 31,1 g, am 15. März 1912: 20,7 g, am 7. Juni 1912: 16,0 g. Die Larven leben bei Abwesenheit von O_2 unter Bildung von CO_2 durch Spaltung ihres Glykogenvorrats mehrere Tage. Das Maximum der Glykogenspaltung zeigt sich innerhalb der ersten 24 Stunden. Bei Wasserstoffrespiration hatte sich auf 24 Stunden und 100 g frisches Tier ergeben: 0,723 g Glykogen: 0,276 g $\text{CO}_2 + 0,060$ g „Fett“, bei Luftrespiration: 1,334 g Glykogen: 0,544 g $\text{CO}_2 + 0,033$ g „Fett“. — Glykogen wird also auch bei Gegenwart genügender Mengen von Sauerstoff auf anoxybiotischem Wege gespalten. — Die Umwandlung von Glykogen in Fett erfolgt mindestens gegen Ende der Larvenperiode nicht. Als Muttersubstanz des Glykogens kommt das Eiweiß in Betracht. — Die Larven des *Chironomus* (spec. ?) enthalten Glykogen 16,67% der Trockensubstanz⁶⁾.

Wenn Ratten oder Katzen mehrere Tage hintereinander kleine Mengen frischer Schilddrüsensubstanz als Zulage zu einer an Kohlenhydraten reichen Nahrung erhalten, so finden sich in der Leber nur noch Spuren von Glykogen. Dies beruht nicht auf einem erhöhten Zuckerverbrauch, sondern auf einer Hemmung der Glykogenbildung in der Leber⁷⁾. Kaninchen, denen man die Nebennieren exstirpiert hatte, gingen zugrunde. Der Glykogengehalt der Leber nahm nach Exstirpation der Nebennieren ab. Der Zuckergehalt des Blutes steigt zunächst, um alsdann auf abnorm tiefe Werte zu sinken. Zufuhr von Traubenzucker vermochte die tödliche Wirkung der Exstirpation nicht hinauszuschieben, dagegen Adrenalinzufuhr verzögerte das Eintreten des Todes⁸⁾. Bei einem kurze Zeit nach Aufnahme einer stärke- und glucosereichen Nahrung getöteten Hunde ergab die Glykogenbestimmung im Blute der Vena portae 96,75 mg, in der Vena cava abdominalis 34,25 mg, in der Arteria carotis 58,21 mg Glykogen. Dieser Befund bestätigt das Ergebnis von De Filippi⁹⁾ und führt zu der Annahme, daß das Glykogen schon in der Darmwand gebildet wird¹⁰⁾. Die Lebern von Hunden, denen man die Glandulae parathyreoideae und die Schilddrüse entfernt hatte, erwiesen sich als glykogenfrei¹¹⁾.

¹⁾ A. Stephan, Apoth.-Ztg. **28**, 784—785; Pharm. Post **46**, 849—850 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1819.

²⁾ Hans Euler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **89**, 337—344 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1514.

³⁾ Hans Euler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **90**, 355—366 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2010.

⁴⁾ H. J. Waterman, Folia microbiol. **2**, 2. Heft, 27 Seiten [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 485.

⁵⁾ Benjamin Moore, Edward Whitley u. Alfred Adams, Biochem. Journ. **7**, 127—141 [1912]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1813.

⁶⁾ Gustav Adolf v. Kemnitz, Zeitschr. f. Biolog. **67**, 120—244 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 889.

⁷⁾ W. Cramer u. R. A. Krause, Proc. of the roy. soc. of London, Serie B, **86**, 550—560 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1601.

⁸⁾ L. Wacker, W. Hueck u. Otto Kosch, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **77**, 432—447 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1460.

⁹⁾ De Filippi, Zeitschr. f. Biolog. **50**, 38 [1909].

¹⁰⁾ Osw. Polimanti, Biochem. Zeitschr. **64**, 490—494 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 577.

¹¹⁾ Frank P. Underhill u. Norman R. Blatherwick, Journ. of Biol. Chem. **18**, 87—90 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 579.

Die Verteilung von Blut, Glykogen und Fett sowie von künstlich zugeführten Stoffen in den Leberlappen ist ungleich und unregelmäßig¹⁾.

Das Glykogen der Leber war bei Hund nach 11 Hungertagen 0,08—1,74%, im Mittel 0,59%²⁾. Die an Tierlebern durchgeführten Bestimmungen des Glykogens und Gesamtzuckers ergaben, daß die Leber der im Winterschlaf ruhenden Murmeltiere (Temp. des Körpers 10—12°) als Kohlenhydrat nur Glykogen enthält. Bei den normalen Homöothermen (Hund, Kaninchen, Huhn) findet man in der frischen Leber neben Glykogen stets eine relativ geringe Menge Zucker³⁾. Die Leber der während des Hungers täglich mit Epinephrin behandelten Kaninchen enthält viel mehr Glykogen als beim Hungern allein, während das Glykogen der Muskeln unverändert bleibt. Die Anhäufung von Glykogen in der Leber kann auf Neubildung durch einen anormalen Abbau von Eiweiß zurückgeführt werden; oder wird durch das Epinephrin mobilisierter Zucker nach dessen Zerstörung wieder abgelagert⁴⁾. Der Glykogengehalt der Leber der hydrazinisierten Hunde war gleich Null; der Glykogengehalt der Muskeln der hydrazinisierten Hunde war geringer als der der Muskeln der normalen Hunde. Der Gehalt des Blutes an Trockensubstanz war bei den hydrazinisierten Hunden höher als bei den normalen, der Gehalt an Zucker niedriger⁵⁾. Der im Verlaufe des natürlichen und experimentellen Diabetes eintretende Glykogenschwund in der Leber ist nur eine Parallelerscheinung, nicht aber eine Grundbedingung für das Zustandekommen der Erkrankung. Selbst schwere Diabetesformen können mit recht erheblichem Glykogengehalt der Leber verlaufen. Der pathologischen Zuckerausscheidung bei Diabetes liegt im wesentlichen eine Zuckerverbrauchsstörung zugrunde⁶⁾. Über den Gehalt der Leber an Glykogen in diabetischem Koma⁷⁾.

Die normale Epidermis ist glykogenhaltig in der ersten Hälfte des Embryonallebens, glykogenfrei in der späteren Zeit des Embryonallebens und in extrauterinen Leben. In den pathologischen Fällen läßt sich das Glykogen in der Epidermis bei der entzündlichen Epithelwucherung, am Geschwür- und Fistelrande, zeitweise neben Blasen und über den bösartigen Geschwülsten nachweisen⁸⁾. Nach subcutaner Zufuhr von Stärke kann innerhalb von Froschleukocyten eine Glykogenbildung und Speicherung, bisweilen sogar in sehr weitgehendem Maße stattfinden. Auch die Warmblüterleukocyten (Meerschweinchen) besitzen das Vermögen, subcutan zugeführte pflanzliche Stärke nach erfolgter Diastasierung in Glykogen umzusetzen⁹⁾. In der Leber von mit Schilddrüse gefütterten Ratten kommt es nicht leicht zu einer Ansammlung von Glykogen; bei ausgehungerten Ratten erscheint das Glykogen in der Leber wieder reichlich nach Einführung einer verhältnismäßig geringen Fütterung. Wird mit Schilddrüse gefütterten Ratten eine kalorisch genügende Nahrung beigebracht, so kann zuweilen Glykogen in der Leber wieder in begrenzter Menge auftreten, aber stets in geringerer Menge als bei ausgehungerten Ratten. — Bei mit Schilddrüse gefütterten Fröschen ist das Leberglykogen praktisch gleich demjenigen der Kontrolltiere. Dies deutet auf einen Unterschied in der Stoffwechselintensität warm- und kaltblütiger Tiere¹⁰⁾. Nach Entfernung beider Nebennieren zeigte die Leber der Ratten nach genügender Ernährung einen beträchtlichen Gehalt an Glykogen, doch zeigte sich in der Speicherung von Glykogen eine gewisse Schwierigkeit. Am wirksamsten für die Speicherung war von Nahrungsstoffen Rohrzucker, ferner viele Nahrungsmittel, die Mono-, Di- und Polysaccharide enthalten. Ein spezifischer Einfluß der Nebennierenexstirpation auf das Glyko-

¹⁾ V. B. Dowler u. V. H. Mottram, Journ. of Physiol. **52**, 166—174 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 905.

²⁾ P. Junkersdorf, Archiv f. d. ges. Physiol. **186**, 238 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 135.

³⁾ H. Bierry u. Z. Gruzewska, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **158**, 1828 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 436.

⁴⁾ Shigenobu Kuriyama, Journ. of Biolog. Chem. **34**, 269—285 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 117.

⁵⁾ Frank P. Underhill, Journ. of Biolog. Chem. **17**, 293—294 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1682.

⁶⁾ Konrad Helly, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Therapie **15**, 464—475 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1692.

⁷⁾ H. Chr. Geelmuyden, Acta med. Scand. **53**, 381—392; ausführl. Ref.: Ber. ges. Physiol. **3**, 446; Chem. Centralbl. **1921**, I, 111.

⁸⁾ Masao Sasakawa, Archiv f. Dermat. u. Syph. **134**, 418—443 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 969.

⁹⁾ L. Haberlandt, Zeitschr. f. Biolog. **70**, 348 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 183.

¹⁰⁾ Shigenobu Kuriyama, Journ. of Biolog. Chem. **33**, 193—205 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 48.

genbildungsvermögen der Leber trat nicht ein.¹⁾ Der Blutzuckergehalt zeigte ebenfalls keine bemerkenswerten Verminderungen¹⁾.

Kann direkt aus den Fetten und indirekt aus den Eiweißkörpern entstehen²⁾. Versuche an Katzen zeigten, daß Phlorrhizin anscheinend eine spezifische Einwirkung auf die Leber ausübt, derart, daß dieselbe zum Aufbau von Glykogen angeregt wird; doch kann diese Einwirkung nur zur Geltung kommen, wenn die Nieren entfernt sind³⁾. Bei hungernden Kaninchen ruft die intravenöse Injektion von 10 cem Kollargol eine Zunahme des Glykogengehaltes der Leber hervor⁴⁾. Nach Entfernung des Pankreas ist die Fähigkeit der Leber und der Muskel, Glykogen zurückzubehalten, beträchtlich herabgesetzt, jedoch keineswegs aufgehoben. — Der Herzmuskel behält sein Glykogenbindungsvermögen vollkommen bis zum Tode. — Ungenügende Bildung und Speicherung von Glykogen kann daher nicht die Ursache des Diabetes sein⁵⁾.

Die Glykogenbildung ist von einem Pankreashormon bedingt⁶⁾. — Beziehungen zwischen Milz und Glykogenbildung⁷⁾. Versuche lassen erkennen, daß der Glykogengehalt der Leber bei Kaninchen bei basenbildender Nahrung in der Regel etwas höher ist als bei säurebildender. Immerhin kann bei in großer Menge verabreichten säurebildenden Fetten die Glykogenbildung eine sehr erhebliche sein⁸⁾.

Eine Deponierung des infolge Natriumcarbonatzufuhr weniger ausgeschiedenen Zuckers als Glykogen findet bei pankreasdiabetischen Hunden nicht statt. Er wird auch nicht im Speichel, durch den Magen oder Dünndarm ausgeschieden⁹⁾. Nach Exstirpation des Pankreas von Hunden zeigt sich in der Leber eine Glykogenverarmung und eine Zunahme des Fettgehaltes. Fructosefütterung bedingt bei völliger Pankreasekstirpation keine Glykogenspeicherung in der Leber. Der Herzmuskel normaler Tiere zeigt einen durchschnittlichen Glykogengehalt von ca. 0,5%. Durch reichliche Kohlenhydratfütterung kann diese Quantität etwas vermehrt, durch kohlenhydrat- und proteinarme Nahrung etwas vermindert werden. Das im Herzmuskel gespeicherte Glykogen kann bei gesteigerter Herztätigkeit, besonders wenn diese durch Adrenalin stimuliert wird, völlig verbraucht werden. Das pankreasdiabetische Herz enthielt beträchtlich mehr Glykogen als das normale; es ist jedoch wie dieses imstande, bei gesteigerter Tätigkeit sämtliches Glykogen zu verbrennen. In normalen und in diabetischen Herzen ist ein glykogenspaltendes Ferment enthalten, welches nach dem Tode des Tieres das aufgespeicherte Glykogen spaltet, wenn das Herz in der Wärme gehalten wird¹⁰⁾.

Pepton als einzige Nahrung macht die Leber von Ratten praktisch glykogenfrei. Es hemmt auch dann die Glykogenbildung, wenn gleichzeitig Kohlenhydrate in mäßiger Menge verabreicht werden, und erst bei Zufuhr von viel Kohlenhydrat oder Casein wird die Hemmung zurückgedrängt. Fleisch, das von Kohlenhydraten möglichst befreit ist, bewirkt eine, wenn auch nicht erhebliche Bildung von Glykogen. Casein wirkt günstig auf die Glykogenbildung, hydrolysiertes Casein hemmend. Aufgespaltenes Fleisch, Erepton begünstigt die Glykogenbildung nicht. Glutaminsäure hemmt, Alanin fördert die Glykogenbildung¹¹⁾. Pilocarpin soll die Bildung von Zucker aus Glykogen anregen, die Menge des Blutzuckers steigern, Atropin zeigt die entgegengesetzte Wirkung. Es wurde jedoch bei eingehenden Untersuchungen kein Beweis für die Gegenwart von glykosesekretorischen Nerven gefunden, die die Voraussetzung für die angenommene Wirkung sein müßte. Atropin bewirkt zwar gewöhnlich eine Vermehrung

¹⁾ Shigenobu Kuriyama, Journ. of Biolog. Chem. **34**, 287—297 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 120.

²⁾ Raphael Dubois, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 689—691 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 113.

³⁾ Albert A. Epstein u. George Baehr, Journ. of Biolog. Chem. **29**, 17—21 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 800.

⁴⁾ B. G. Duhamel u. R. Thieulin, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **83**, 468 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 62.

⁵⁾ N. Paulesco, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **83**, 562 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 62.

⁶⁾ E. Langfeldt, Journ. of Biolog. Chem. **46**, 381 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 433.

⁷⁾ Tokuji Togawa, Biochem. Zeitschr. **109**, 1—17 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 53.

⁸⁾ Louise Mc Danell u. Frank P. Underhill, Journ. of Biolog. Chem. **29**, 255—263 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 764.

⁹⁾ B. Kramer, J. Marker u. J. R. Murlin, Journ. of Biolog. Chem. **27**, 499—515 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 902.

¹⁰⁾ E. W. H. Cruikshank, Journ. of Physiol. **47**, 1—14 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 2156.

¹¹⁾ Alfred Tschannen, Biochem. Zeitschr. **59**, 202—225 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1096.

des Blutzuckers, Pilocarpin niemals eine solche und oft nach einigen Stunden Verminderung. Die Zunahme durch Ätheranästhesie wird aber durch Atropin und Pilocarpin nicht beeinflusst, und selbst starke Gaben Atropin vermindern nicht die Hyperglykämie, die auf Reizung des Plexus coeliacus eintritt¹⁾. Bei parathyreoidektomierten Hunden war der Glykogengehalt der Leber und der Muskeln bedeutend vermindert; in der Leber von 2,871% auf 0,215%, in den Muskeln auf ca. 1%. Nach der Operation findet ein übermäßiger Verbrauch von Kohlenhydraten statt²⁾. Das Blut der an akuter gelber Leberatrophie Erkrankten verarmte an Glykogen³⁾.

Durch zweitägiges Hungern und Radfahren von 150—215 km ist es gelungen, die Glykogenvorräte des menschlichen Körpers weitgehend zu erschöpfen; dabei tritt im Urin reichlich Aceton auf, Blutdruck, Körpertemperatur, Blutzucker und respiratorischer Quotient sinken stark. Bei folgender Ruhe ohne Nahrungsaufnahme bildet sich allmählich Glykogen aus Körper-eiweiß; Eiweißnahrung führt zu starker Glykogenbildung. Bei der Glykogenbildung aus Eiweiß sinkt der respiratorische Quotient bis auf 0,45. — Aus Körperfett kann Glykogen nicht gebildet werden⁴⁾. Überlebende Hunde-leber erfährt bei der Durchströmung mit Peptonlösung eine weit erheblichere Verminderung des Glykogengehaltes als Kaninchenleber, da beim Hund Pepton zu gesteigerter Absonderung von Galle und zu Herabsetzung der Assimilationsgrenze für Kohlenhydrate führt. Auch in der überlebenden Schildkrötenleber hemmt die Durchströmung von Pepton die Bildung von Glykogen. Durchströmung mit Adrenalin bleibt auch bei der Hunde-leber ohne Wirkung auf den Glykogenabbau⁵⁾. Nach Lesser⁶⁾ beruht der postmortale Glykogenschwund in den Organen der Frösche — der im Sommer sofort am herausgeschnittenen Organ eintritt, im Winter erst nach Zertrümmerung der Zellen — nicht auf einem Diastasegehalt etwa anhaftenden Blutes oder Lymphe. Pankreasextirpation bewirkt, daß auch im Herbst der Glykogenschwund ebenso intensiv wird, wie im Frühjahr⁶⁾. — Die Behinderung der Diastase-wirkung auf das Glykogen, wie sie im Herbst und Winter in der Froschleber beobachtet wird, verschwindet also durch Entfernung des Pankreas⁶⁾.

Der fermentative Abbau von Glykogen wird durch Seifen gehemmt. Alkalisalze der niederen Fettsäuren bis zu C₅ haben die Wirkung nicht, wohl aber die von Palmitin-, Stearin- und Oleinsäure, auch von Ricinol- und Linolsäure. Die Erscheinung könnte zur Erklärung der physiologischen Fixierung von Glykogen herangezogen werden⁷⁾. Weder die Splanchnici noch die Vagi sind für die Mobilisierung des Leberglykogens bei exzessiver Muskelarbeit notwendig⁸⁾. Im Gegensatz zur normalen Leber vermag die des durch wiederholte kleine Gaben von Phosphor vergifteten Frosches, die infolge dieser Behandlung fettig degeneriert ist, für sich in Ringer-scher Lösung keinen Zucker zu bilden. — Dies liegt aber nicht an mangelnder Fähigkeit, aus Glykogen Zucker zu bilden, sondern nur in dem auch von anderen Forschern festgestellten Mangel des Glykogens in solchen Lebern. — Setzt man Glykogen dem Brei zu, so tritt Bildung von Zucker annähernd in demselben Grade wie sonst ein⁹⁾. In mehreren Fällen tödlicher trau-matischer Läsionen wurde ein Schwund des Leberglykogens beobachtet¹⁰⁾. Bei allgemeiner Säuerung des Organismus erfolgt eine Mobilisierung des Leberglykogens. Für die Einwirkung der Säure auf den Kohlenhydratstoffwechsel des lebenden Muskels besteht kein Anhalt. Versuche mit Flüssigkeiten, die auf Hundemuskel der rechten oder linken Seite einwirkten, ergaben zwischen rechts und links geringere Unterschiede, als die von früheren Forschern gefundenen, nämlich im Mittel nur 2,3%. Mehrstündige intraarterielle Milchsäureinfusion ergab keine nachweisbare Veränderung¹¹⁾.

¹⁾ Hugh Mc Guigan, Journ. of pharmacol. a. experim. therapeut. **8**, 407—415 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 750.

²⁾ Marie Parhon, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **83**, 140—142 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 716.

³⁾ Joh. Feigl u. H. Luce, Biochem. Zeitschr. **86**, 48—97 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 847.

⁴⁾ A. Eckert, Zeitschr. f. Biolog. **71**, 137 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 494.

⁵⁾ J. Abelin u. J. Ma. de Corral, Biochem. Zeitschr. **83**, 62—73 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 690.

⁶⁾ Ernst J. Lesser, Biochem. Zeitschr. **52**, 471 [1893]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 593.

⁷⁾ Siegmund Kende, Biochem. Zeitschr. **82**, 9—30 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 156.

⁸⁾ Paula Blum, Archiv f. d. ges. Physiol. **161**, 516—518 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 416.

⁹⁾ Vittorio Scaffidi, Biochem. Zeitschr. **68**, 320—366 [1915].

¹⁰⁾ A. Nanta, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 453—454 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 245.

¹¹⁾ N. Elias u. E. Schubert, Biochem. Zeitschr. **90**, 229—243 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 53.

Starke Entziehung von Wasser wirkt auf die Leber im Sinne verstärkter Glykogenhydrolyse. Es handelt sich dabei um eine physikalische Einwirkung, die zu einer Entquellung von Zellkolloiden und damit zu einer Änderung in der räumlichen Trennung von Glykogen und Diastase führt¹⁾. In der unverletzten überlebenden Leber des Frosches nimmt im Winter bei guter O₂-Versorgung das Glykogen innerhalb 24 Stunden und bei 24° nicht ab, während im Sommer unter den gleichen Bedingungen die Abnahme eine beträchtliche ist. Führt man aber Anoxybiose herbei, so bleibt in den Wintermonaten das Verhalten des Glykogens das gleiche wie in den Sommerversuchen. In den Sommermonaten dagegen wird der Glykogenschwund durch Anoxybiose verstärkt. Das Glykogen der Froschmuskeln verhält sich im Winter und Sommer ebenso wie das der Leber, auch bezüglich des Einflusses der Anoxybiose. Eine Beeinflussung des Glykogenschwundes in Froscheiern und in den Ovarien durch Anoxybiose fehlt in den neuen Versuchen fast regelmäßig²⁾.

Der Glykogengehalt des isolierten Kaninchenherzens ist vor und nach Durchströmung im Lockeschen Apparat annähernd der gleiche; Glykogen wird bei der Durchströmung nicht angegriffen. Der Glykogengehalt von Herzen adrenalinvorbehandelter Kaninchen ist annähernd ebenso groß wie der normale; bei der Durchströmung wird er nicht geringer. Bei Durchströmung mit glucosefreier Lockescher Lösung verlieren sowohl normale wie Adrenalinherzen fast völlig ihr Glykogen. Werden glykogenfrei gemachte normale und Adrenalinherzen mit glucosehaltiger Lösung durchströmt, so spaltet auch dann das Adrenalinherz weniger Glucose als das normale; bei ersterem besteht eine primäre Schwächung der Fähigkeit Glucose zu spalten. Dies läßt sich durch Steigerung der Herzfähigkeit und Durchströmung mit Lockescher Flüssigkeit ohne Sauerstoff sowohl beim Adrenalin- wie beim normalen Herzen steigern. Herabsetzung der Kaliumkonzentration der Lockeschen Lösung hebt die adrenalinvorbehandelten Herzen auf die Norm. Durchströmung mit calciumfreier Lockescher Lösung hebt die Glucosespaltung ebenfalls. Wird die Flüssigkeit, nachdem das Herz damit durchströmt wurde, bei 38° stundenlang stehen gelassen, so schwindet kein Zucker daraus. Wird sie dagegen bei Gegenwart von Sauerstoff oder bei Verdrängung desselben durch Stickstoff geschüttelt, so schwindet mitunter die Glucose ganz regelmäßig, wenn die benutzte Flüssigkeit statt 0,01% nur 0,02% Kaliumchlorid enthält. Dieser Glucoseschwund ist an die Gegenwart geformter Elemente gebunden, die vom Herzen in die Flüssigkeit übergetreten sind³⁾.

Richardson⁴⁾ prüfte die Wirkung des direkten Einflusses von Eiweißabbauprodukten auf die Leber, und zwar auf der Schildkröte, die nach einer von Grube ausgearbeiteten Methode sich besonders für solche Versuche eignet. Beide Leberhälften wurden durchströmt mit genau der gleichen zuckerhaltigen Ringelösung, der aber für die eine Hälfte Eiweiß oder bestimmte Abbauprodukte von solchem zugesetzt wurden. — Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß nach Durchströmung mit gleicher Lösung beide Hälften genau gleichen Glykogengehalt besaßen. — Zusatz von Casein für die eine Hälfte ließ das Verhältnis ungeändert. Hydrolysiertes Casein sowie Pepton, verursachten dagegen starke Hemmung der Glykogenbildung. — Diese fehlte bei Erepton und bei einem Gemisch aus Glykokoll, Leucin, d-Alanin und l-Valin; möglicherweise greifen hier hemmende und fördernde Einflüsse ineinander. — Daß tatsächlich gewisse Aminosäuren hemmen können, wurde von Glutaminsäure festgestellt⁴⁾. Das Herz fiebernder Tiere zeigt auch nach Abtrennung vom Nervensystem einen gegen das Normale gesteigerten Stoffzuckerverbrauch um 68%. Dieser Mehrverbrauch von zuckerfiebernder Tiere ist vom Glykogengehalt des Herzens völlig unabhängig. Während des Fiebers erfährt das Glykogen des Herzens keine Verminderung⁵⁾. Über die Änderungen des Glykogengehaltes bei Tieren, die mit poliertem Reis ernährt waren unter dem Einfluß von Substanzen, die den Kohlenhydratstoffwechsel beeinflussen, nämlich Traubenzucker, Adrenalin, Pituitrin, Schilddrüse und Nebenschilddrüse hat Funk⁶⁾ Versuche angestellt.

Die Hydrolyse des Glykogens aus Hunde- und Kaninchenleber, aus Austern und aus Hefe schreitet auf Einwirkung eines Pankreasextraktes vom Schwein zuerst mit großer Geschwindigkeit fort, da das Glykogen schnell in Dextrine verwandelt wird unter gleichzeitiger Bildung von Maltose. Der weitere Abbau der Dextrine erfolgt langsam und unvollständig. Das Tempe-

¹⁾ E. J. Lesser, *Biochem. Zeitschr.* **119**, 108—120 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 893.

²⁾ Ernst J. Lesser, *Biochem. Zeitschr.* **54**, 236—251 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1913**, II, 979.

³⁾ O. Loewi u. O. Weselko, *Archiv f. d. ges. Physiol.* **158**, 155—158 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 418.

⁴⁾ Henry B. Richardson, *Biochem. Zeitschr.* **70**, 171—190 [1914];

⁵⁾ G. Mansfeld, *Archiv f. d. ges. Physiol.* **161**, 430—443 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1915**, II, 426.

⁶⁾ Casimir Funk, *Journ. of Physiol.* **53**, 247—256 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 433.

ratur optimum lag bei 37°. In Gegenwart eines Glykogenüberschusses ist die umgesetzte Menge der Fermentkonzentration direkt proportional, und die Einwirkung verläuft linear. Bei geringen Fermentkonzentrationen verläuft die Reaktion nicht zu Ende, der Grad der Hydrolyse wächst mit steigender Enzymkonzentration, doch nicht in gleichem Verhältnis. Die Konzentration der Glykogenlösung ist bei kleinen Konzentrationen von geringem Einfluß auf die Anfangsgeschwindigkeit, die Produkte der Hydrolyse wirken nur in geringem Maße hemmend. Spuren von Säuren wirken beschleunigend. Das Wasserstoffionkonzentrationsoptimum lag bei 10^{-6} . Setzt man das Umsetzungsverhältnis bei Hundeglykogen gleich 100, so sind die entsprechenden Verhältnisse Kaninchen 94, Auster 88, Hefe 84. Die verschiedenen Glykogene sind wahrscheinlich nicht identisch; möglich ist es auch, daß die Unterschiede durch Veränderungen des kolloiden Zustandes der Lösungen verursacht sind¹⁾.

Es wurde die Beeinflussung der Glykogenhydrolyse durch Diastaselösung bei Zusatz von verschiedenen Salzen untersucht. Wurde Substrat- und Enzymlösung einige Tage getrennt dialysiert und dann vereinigt, so konnte keine Hydrolyse beobachtet werden. Die Aktivität des Enzyms wurde dagegen durch Zusatz kleiner Mengen von Salzen (Jodide, Bromide, Chloride) wiederhergestellt. Nitrate waren weniger wirksam, Sulfate konnten die Wirksamkeit der dialysierten Enzymlösung nicht herstellen. Die zur Hervorbringung der maximalen Hydrolyse nötige Salzkonzentration steigt mit zunehmender Enzymkonzentration, ist aber von der Glykogenkonzentration unabhängig. Das Anion ist der in Betracht kommende Faktor, die Natur des Anions dürfte ohne Einfluß sein²⁾.

Versuche mit nach Pflüger hergestelltem Glykogen und Schweinepankreasglykogenase zeigten, daß Glykogen nur dann völlig zur Maltose hydrolysiert wird, wenn sehr hohe Fermentkonzentrationen angewendet werden. Das totale Maß der Hydrolyse steigt nicht genau proportional der Menge des Enzyms. Die entstehenden gemischten Produkte (Maltose und andere Spaltprodukte) haben eine hemmende Wirkung auf die Geschwindigkeit der Reaktion und entscheiden auch wahrscheinlich beim Stillstand der Reaktion³⁾.

Das Optimum der Leberdiastase auf Glykogen liegt bei Gegenwart von PO_4^- bei $\text{p}_\text{H} = 6,3$; von Cl^- bei $\text{p}_\text{H} = 6,8$. Adrenalinzusatz verschiebt das PO_4^- -Optimum nach $\text{p}_\text{H} = 7,73$. Thyreoidin und Extrakte aus dem vorderen und hinteren Hypophysenlappen sind ohne Einfluß. Dagegen steigert Thyreoidin die Adrenalinwirkung so, daß sie schon bei einer Konzentration von 1 : 5 000 000, die sonst keinen Einfluß hat, deutlich auftritt⁴⁾. Wird von der Jalanderschen Ricinuslipase beim Erhitzen der Mischung bis 65—70° gespalten; vor der Falk-Nelsonschen Ricinuslipase nicht. — Wird durch die Phasine aus weißen, schwarzen und grünen Sojabohnen, durch die Samenphasine aus Phaseolus Mungo und Phaseolus max durch das Enzym der Sphenostylis stenocarpa, Delphinium consolida und Atriplex hortensis nicht verändert⁵⁾. Der Milzextrakt wirkt auf Leberglykogen abbauend⁶⁾.

Das von verschiedenen Autoren festgestellte Milchsäuremaximum des zerschnittenen Muskels ist an erster Stelle durch die Selbsthemmung des Vorganges infolge zunehmender Säuerung hervorgerufen. Suspendiert man die Muskulatur in Phosphatlösung, ohne starre-erzeugende Zusätze unter Wasserstoffdurchleitung, so wird bei mittlerer Temperatur ausnahmslos die ganze Glykogenmenge in Milchsäure übergeführt, und es gibt kein bestimmtes Säuremaximum. Setzt man noch Glucose hinzu (oder auch andere Hexosen), oder Hexosephosphorsäure) kurz ehe die ganzen transformierbaren Kohlenhydrate verbraucht sind, so wird eine erhöhte Ausbeute an Milchsäure erzielt (bis zu 0,6%), also auch zugesetzter Zucker in Milchsäure umgewandelt⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glykogen ist nach den röntgenspektographischen Aufnahmen amorph⁸⁾. Wird durch Acetylbromid in Acetobrommaltose umgewandelt⁹⁾.

1) Roland Victor Norris, Biochem. Journ. **7**, 26—42 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 885—886.

2) Roland Victor Norris, Biochem. Journ. **7**, 622—629 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1355.

3) Roland Victor Norris, Biochemical Journ. **7**, 622 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1355 u. Biochem. Journ. **8**, 421—433 [1914]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1034.

4) E. Langfeldt, Journ. of Biolog. Chem. **46**, 391 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 433.

5) Iwan L. Wakulenko, Landwirtschaftl. Versuchsstation **82**, 313—391 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1959.

6) Tokuji Togawa, Biochem. Zeitschr. **109**, 1—17 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 53.

7) Otto Meyerhof, Archiv f. d. ges. Physiol. **188**, 114—160; Chem. Centralbl. **1921**, III, 892.

8) R. O. Herzog u. Willi Jancke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 2162 [1920].

9) P. Karrer u. H. Hoffmann, Helv. chim. acta **4**, 264 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 936.

Glykogen wird durch Acetylbromid in Gegenwart von viel Bromwasserstoff größtenteils in Aceto-brom-glucose, in Gegenwart von geringeren Mengen in Maltosederivate gespalten¹⁾.

Derivate. Phosphorsäurederivate. Das Verfahren, durch Phosphorylierung der Stärke mittels POCl_3 (in Chloroform) ein Ca-Salz einer Stärkephosphorsäure zu erhalten, konnte auch auf Glykogen angewandt werden²⁾.

Methyloglykogen³⁾. Erhalten mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Barytwasser. Methoxylgehalt 31,9—32,05%; $[\alpha]_D = +206^\circ$ in Wasser. — Die wässerigen Lösungen sind ultrafiltrierbar und hierauf optisch leer. — Unter der Wirkung des elektrischen Stromes konnte eine Wanderung des Methyloglykogens nicht deutlich konstatiert werden. — Leicht löslich in Wasser, Chloroform, Bromoform, Phenol, Alkohol. — Die Molekulargewichtsbestimmungen sind der Größenordnung nach ähnlich denjenigen der Methylostärke.

Glykogennatriumhydroxyd³⁾ ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} \cdot \text{NaOH}$)_x. — Enthält 6,31 % Natrium. — Zeigt ähnliche Eigenschaften wie die Natriumhydroxyd-Stärke.

¹⁾ Max Bergmann u. Franz Beck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1574—1578. [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 779.

²⁾ Johannes Kerb, Biochem. Zeitschr. **100**, 3—4 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 284.

³⁾ P. Karrer, Helv. chim. acta **4**, 994 [1921].

Die einfachen Zuckerarten.

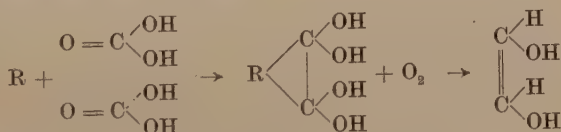
Von

Géza Zemplén-Budapest.

Einleitung (Bd. VIII, S. 96): Bericht über die wichtigsten, in den letzten Jahren erschienenen Arbeiten aus dem Gebiet der reinen Zuckerchemie¹⁾. Nach Nef²⁾ wären die beiden Formen der d-Glucose (α und β) sowie sämtliche aus ihr abzuleitenden Verbindungen (Acylverbindungen, Glucoside usw.), nicht wie bisher angenommen wurde, Paare von Raumisomeren, sondern Paare von Strukturisomeren. — Nach ihm sind wahrscheinlich alle einfachen Zuckerarten in ihren bis jetzt bekannten Formen einerseits als wirkliche Ketosen bzw. wirkliche Aldosen, andererseits aber als α -Lactone von Ketosehydraten bzw. Aldosehydraten aufzufassen²⁾.

Vorkommen: Amerikanische Vorkommen der verschiedenen Zucker³⁾.

Bildung: Es wird zu zeigen versucht, wie in den Pflanzenteilen vorkommende Carbonsäuren der aliphatischen Reihe unter sich und mit Formaldehyd, dem einfachsten Kohlenhydrat zusammenhängen, wobei die Glykolsäure die Brücke bildet. Dieselben Oxyssäuren, die Vorstufen der Kohlenhydrate, liefern nach ihrer Amidierung auch die ersten Bausteine des Eiweißes. Die Oxalsäure ist letzten Endes der Stammvater der organischen Chemie⁴⁾. Die Synthese bei der Kohlenhydratassimilation der Pflanzen, kann so erklärt werden, daß mit der Reduktion der Kohlensäure die Bildung einer Zweikohlenstoffatomkette gleichzeitig erfolgt, daß so als Hauptzwischenprodukt Glykolaldehyd $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ entsteht und hieraus durch Kondensation Zucker und andere Pflanzenstoffe gebildet werden. — Die Formaldehydhypothese steht mit den bekannten Tatsachen weniger im Einklang. — Ameisensäure wird nicht als Zwischenprodukt angenommen, denn sie ist in den grünen Blättern nicht vorhanden, wird im Licht und im Dunkeln schnell zerstört, wenn sie auch bei der Kohlenhydratoxydation etwa gebildet würde. Im Licht müßte die Pflanze, aus Ameisensäure Sauerstoff frei machen, was in den Versuchen niemals beobachtet wurde. — Glykolaldehyd ist leichter zu Hexosen kondensierbar als Formaldehyd; wirkt auch nicht so schädigend auf die Pflanzen, wie letzteres. Die Bildung von Glykolaldehyd bei der Assimilation könnte so erklärt werden, daß durch Zusammenwirken mit einem größeren Molekül zwei CO_2 -Moleküle gleichzeitig verknüpft und so weit reduziert werden, daß, entsprechend der Hexosenzusammensetzung, auf 1 Kohlenstoffatom 2 Wasserstoffatome und 1 Sauerstoffatom kommen, etwa nach dem Schema:



Der so entstehende isomere, unbeständige Glykolaldehyd wird sich im Augenblick des Freiwerdens entweder sogleich zur Hexose kondensieren oder er lagert sich zum Glykolaldehyd

¹⁾ Edmund O. von Lippmann, Dtsch. Zuckerind. **44**, 380—381, 422—424, 438, 449—450, 460—461 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 536. Dtsch. Zuckerind. **47**, 39 [1922]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 945; Dtsch. Zuckerind. **46**, 414, 440 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 994, 1319.

²⁾ J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **403**, 204 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1494.

³⁾ C. S. Hudson, Journ. of industr. a. engin. chem. **10**, 176—178 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 827.

⁴⁾ Emil Baur, Die Naturwissenschaften **1**, 474—477 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 445.

um, welcher seinerseits Kondensationen unterliegen kann¹⁾. Über Photosynthese des Formaldehyds und der Zucker²⁾. Wenn eine wässrige Lösung von Kohlensäure Licht von sehr kleiner Wellenlänge ($\lambda = 200 \mu\mu$) ausgesetzt wird, so bildet sich Formaldehyd. — Eine wässrige Lösung von Formaldehyd wird im Licht von der Wellenlänge $290 \mu\mu$ zu reduzierenden Zuckern polymerisiert. — Paraldehyd, Na-Phenolat und gewisse Metallsalze, die Licht von der Wellenlänge $290 \mu\mu$ absorbieren, und so Formaldehyd vor Polymerisation schützen, erhöhen die Ausbeute an Formaldehyd. Die Photosynthese von Formaldehyd aus CO_2 und Wasser wird durch gewisse gefärbte basische Substanzen beschleunigt. Auch die Polymerisation von Kohlenhydraten konnte photokatalysiert werden. Wenn Kohlenhydrate, Glycerin, Aceton, Oxalsäure usw. in wässriger Lösung dem Licht der Quecksilberquarzlampe ausgesetzt werden, werden Formaldehyd und reduzierende Zucker gebildet. Es entsteht ein Gleichgewicht zwischen Zucker, Formaldehyd und CO_2 . Durch Einwirkung des Hg-Lichtes auf eine konzentrierte Kaliumhydrocarbonatlösung wird viel Formaldehyd gebildet; bei Zusetzen von reinem Formaldehyd läßt sich nach mehrstündiger Bestrahlung auch Zucker nachweisen. Ein Photokatalysator, der beide Reaktionen beschleunigt, verschiebt das Gleichgewicht nach der Seite des reduzierenden Zuckers. — Chlorophyll scheint ein idealer Photokatalysator zu sein³⁾.

Darstellung: Werden Zuckerlösungen mit porösen Stoffen, wie Kieselgur, Knochenkohle usw., auf denen fixiert worden sind, in Berührung gebracht, so werden Farbstoffe, Pektine u. dgl. in unlöslicher Form abgeschieden und gebunden, die Zuckerlösungen werden so gereinigt erhalten⁴⁾.

Nachweis und Bestimmung: Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der reinen und aus Glucosiden usw. erhaltenen Monosaccharide und Aldehydsäuren (l-Arabinose, d-Galaktose, d-Fructose, d-Glucuronsäure, d-Galakturonsäure und Aldehydschleimsäure) nach experimentellen Untersuchungen⁵⁾.

Kritische Betrachtungen über die analytischen Verfahren der Zuckerchemie⁶⁾. Fellenberg⁷⁾ bespricht die Zuckerbestimmungsmethoden mit Fehling'scher Lösung unter Berücksichtigung der dabei in Betracht kommenden Fehlerquellen. — Die verschiedenen Fehlerquellen, die bei den bisher üblichen Verfahren der Zuckeranalyse mit unterliefen, lassen als notwendig erscheinen, die rein chemischen Verfahren fallen zu lassen und von besonderen Enzymen und ausgewählten Hefen Gebrauch zu machen. Die Grundlagen dieser neuen Verfahren werden dargestellt⁸⁾. Über die Färbungen, die bei der Behandlung von verschiedenen Zuckerarten nach dem Verfahren von Denigès entstehen, hat E. Salkowski Untersuchungen angestellt⁹⁾.

Zur qualitativen Prüfung eines Gemisches dient die Methode von S. M. Kolthoff¹⁰⁾¹¹⁾.

Die Bereitung von alkalischen Kupferlösungen beschreibt Ed. Justin Mueller¹²⁾. Bemerkungen auf verschiedene Mitteilungen¹³⁾. Zur quantitativen Bestimmung ist ein Filtrierapparat nach Boericke geeignet¹⁴⁾.

¹⁾ Heinrich Fincke, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel **27**, König-Festschrift **12** [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1288.

²⁾ R. R. Kögel, Biochem. Zeitschr. **95**, 313 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 560.

³⁾ Edward Charles Cyril Baly, Isidor Morris Heilbron u. William Francis Barker, Journ. Chem. Soc. London **119**, 1025—1035 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1116.

⁴⁾ Fritz Tiemann, D.R.P. 268 530, ausgegeben 19. Dezember 1913; Chem. Centralbl. **1914**, I, 324.

⁵⁾ Van der Haar, W., Berlin, 1921, 8, 330 S. mit 14 Figuren und 10 Tabellen.

⁶⁾ Emile Saillard, Moniteur scient. [5] **8** [II] 169—175 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1083; Moniteur scient. [5] **10**, 97, [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 620.

⁷⁾ Th. v. Fellenberg, Mitt. d. Lebensmitteluntersuch. u. Hygiene **4**, 239 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1336.

⁸⁾ William A. Davis, Journ. Soc. Chem. Ind. **35**, 201—210 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1196.

⁹⁾ E. Salkowski, Biochem. Zeitschr. **67**, 349—356 [1914].

¹⁰⁾ Riegler, Dtsch. med. Wochenschr. **27**, 40 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, II, 799.

¹¹⁾ S. M. Kolthoff, Chemisch Weekblad **13**, 887 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 694; Chemisch Weekblad **14**, 205—214 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 248.

¹²⁾ Ed. Justin Mueller, Journ. chim. et pharm. **19**, 18—20 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 677.

¹³⁾ G. Bruhns, Zeitschr. f. angew. Chemie **31**, 246 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 595.

¹⁴⁾ F. Boericke, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **32**, 570—571 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 468.

Zur Klärung bei polarimetrischen Untersuchungen eignet sich die Erzeugung einer voluminösen Fällung durch Zusatz von Tannin und Bleiessig im Überschuß; man entfernt dann den überschüssigen Bleiessig durch Auffüllen mit gesättigter Kaliumsulfat- oder Natriumsulfatlösung. — Nach dem Filtrieren ist das klare und helle Filtrat zum Polarisieren geeignet. Bei der Klärung erleiden die Zuckerlösungen keine merkbare Beeinflussung, Dextrin wird etwas absorbiert, doch ist der hierdurch bedingte Fehler für konzentrierte Lösungen und bei Anwendung geringer Mengen des Klärmittels unbedeutend. Für Stärkepolarisationen ist das Verfahren infolge der bedeutenden Absorption der Stärke durch den Niederschlag nicht geeignet. — Mit der Tannin- und Bleiessigklärung ist auch eine weitgehende Entfärbung verbunden¹⁾.

Die Entfernung der Albumosen und der Peptone bei Zuckerbestimmungen kann in neutraler Lösung (kein Überschuß) mit HgCl_2 oder nach Patein und Dufau mit Quecksilbernitrat geschehen. — Monoaminosäuren stören bei der Bertrandbestimmung nicht, wohl aber die Abbauprodukte mit „Erepton“, nachdem sie durch Kochen mit Alkali NH_3 freigeben, welches Cu_2O auflöst. Diese Störungen können mit obigen Quecksilbersalzen vermieden werden²⁾.

Über die Prüfung von verschiedenen Zuckerarten³⁾. Die Prüfung soll sich erstrecken auf die Bestimmung von $[\alpha]_D$, Feuchtigkeit, Asche, Löslichkeit, Farbe, Abwesenheit von Alkohol, Chloriden, Ca, Ba, Schwermetalle und Reaktion gegen Lackmus, Methylrot und Phenolphthalein. Die 30 proz. Lösung soll wasserhell, spiegelklar und frei von Fremdkörpern sein. $[\alpha]_D$ wird bestimmt bei 20° mit Licht, welches durch 6 proz. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung filtriert ist. Als Vergleichsobjekt für die Farbe dient reine Glucose mit 100 Rot, 95 Grün, 93 Blauviolett im Tintometer von Palo. 5 g Zucker, im Quarztiegel bei 1100—1200° geglüht, sollen keine wägbare Asche hinterlassen. Zur Bestimmung des Wassers erhitzt man zunächst 1 Stunde im elektrischen Ofen bei guter Ventilation auf 50°, dann im geschlossenen Ofen weitere 4 Stunden im Vakuum auf 100°. Invertzuckersirup soll frei von nichtreduzierendem Zucker, Milchkucker frei von Stickstoff, Fett und Glucose sein. 10 g Rohrzucker, gelöst in 50 ccm Wasser, sollen mit 50 ccm Strieglerischer Lösung nicht mehr als 0,007 g Cu_2O geben³⁾.

Bestimmung von Aldehydzucker. Nach J. Bougault⁴⁾ kann man die Aldehydzucker mit großer Genauigkeit bestimmen, indem man die zu ihrer Oxydation erforderliche Jodmenge mißt. Die Methode ist geeignet z. B. zur Feststellung des Molekulargewichtes eines reinen Aldehydzuckers oder zur Feststellung der Reinheit bei bekannten Zuckern. — Die aldehydische Oxydation wird von einer geringfügigen Nebenreaktion infolge der alkoholischen Funktionen des Moleküles begleitet, für die man eine annähernde Korrektur einsetzen kann. — Die Ketonzucker werden nicht merkbar oxydiert, abgesehen von der Nebenreaktion, wie sie auch bei den Aldehydzuckern eintritt. — Man kann also Aldehydzucker neben Ketonzucker bestimmen, was mit alkalischer Kupferlösung nicht möglich ist. Die nicht reduzierenden Zucker (Rohrzucker, Trehalose usw.) verhalten sich wie die Ketonzucker. Der Hauptmangel der Methode ist, daß sie in vielen Fällen nicht verwendbar ist, weil die Jod-Sodamischung auf zahlreiche organische Verbindungen einwirkt. —

Bestimmung mittels Natriumhypoiodits⁵⁾. Bestimmung von Aldehydzuckern durch Jod in alkalischer Lösung. Anwendungen⁶⁾.

Qualitativer Nachweis der Ketohexosen mit Thiobarbitursäure⁷⁾. Die Ketohexosen geben im Vergleich zu den Aldohexosen viel leichter und viel schneller Oxymethylfurfural. — Letzteres gibt beim Zusammenbringen mit Thiobarbitursäure in Gegenwart von 12 proz. freier Salzsäure einen schwerlöslichen gelben Niederschlag. — Die zu prüfende Substanz wird im Reagensglase mit 12 proz. Salzsäure bis zum beginnenden Sieden erhitzt, dann abgekühlt und mit einer Lösung von Thiobarbitursäure in 12 proz. Salzsäure versetzt. Bei Gegenwart

1) J. Großfeld, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **29**, 51—56 [1915].

2) Erwin Last, Biochem. Zeitschr. **93**, 66—81 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 472.

3) Howard T. Graber, Journ. of industr. a. engin. chem. **13**, 687—688 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1030.

4) J. Bougault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **164**, 1008 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 489; Journ. d. chim. et pharm. [7] **16**, 313; Chem. Centralbl. **1918**, I, 661.

5) N. Bland u. L. L. Lloyd, Journ. Soc. Chem. Ind. **33**, 948—949 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1477.

6) Colin u. Liévin, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **35** 107—110 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 647; **1920**, II, 196.

7) G. P. Plaisance, Journ. of Biol. Chem. **29**, 207 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 777.

einer Ketohexose bildet sich beim Stehen ein orangegelber Niederschlag. Waren nur Aldohehexosen zugegen, so kann mitunter eine gelbe Färbung eintreten, es bildet sich aber kein Niederschlag.

Qualitative Probe auf Zucker im Harn nach Folin und Denis¹⁾, bzw. Folin und Ellroy²⁾. — Reagens: 100 g Natriumpyrophosphat, 30 g krystall. Dinatriumphosphat und 50 g Na_2CO_3 sicc. werden in 1 l Wasser gelöst und eine Lösung von 13 g Kupfersulfat in ca. 200 ccm Wasser zugesetzt. Die Lösung scheint sehr haltbar zu sein, bei starker Abkühlung krystallisiert evtl. Phosphat aus. Ausführung der qualitativen Prüfung: 5 ccm Lösung werden mit 5—8 Tropfen Harn 1 Minute gekocht oder im siedenden Wasser 3—5 Minuten lang erhitzt. Geringe Zuckerspuren geben Trübungen, mehr Zucker Niederschläge von Kupferoxydul (Cu_2O). Eine quantitative Bestimmung geschieht wie folgt. In 1 l Wasser löst man 60 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und 2 ccm konz. H_2SO_4 . Davon entsprechen 5 ccm 25 mg Glucose oder Fructose, 45 mg wasserfreier Maltose oder 40,4 mg wasserfreier Lactose. Es wird auch die trockene Mischung von 100 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, 60 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 30 g KCNS benötigt. Ausführung: An die Spitze der mit Harn gefüllten Bürette wird ein zu nahezu capillarer Weite eingezogenes Glasrohr angefügt. In das Reagensglas kommen 5 ccm der Kupferlösung und 4—5 g des trockenen Salzgemisches, dann 25 Tropfen Harn und ein Siedesteinchen, dann wird 10 Minuten gelinde gekocht und nachher die kochende Lösung titriert. —

Eine andere Ausführung der Kupferphosphatmethode ist folgende: Über in einem großen Mörser gepulverte 200 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ werden 50 g NaCNS (oder 60 g KCNS) gestreut, 10 Minuten mit dem Pistill und einem Löffel bis zur gleichmäßigen halbflüssigen Paste gemischt, dann mit 120 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (oder 100—110 g Natriumcarbonat) in gleicher Weise bis zum körnigen Pulver, von dem 4—5 g auf je 5 ccm der Kupfersulfatlösung benutzt werden. — Letztere enthält jetzt nur 59 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (statt 60) im Liter, und es werden ihr vor dem Zusatz des Salzgemisches noch ca. 1 ccm gesättigter Sodalösung auf 5 ccm zugegeben. Dadurch wird die Reaktion Kupfersulfat und Thiocyanat ausgeschaltet, die sonst zu Verlusten führt³⁾.

Das Verfahren der Zuckerbestimmung mit kaliumcyanidhaltiger Fehlingscher Lösung beruht auf der Bildung von $[\text{Cu}_2(\text{CN})_5]_2\text{Cu}_3$, das in heißen alkalischen Lösungen ein starkes Oxydationsmittel ist, und in das farblose $[\text{Cu}_2(\text{CN})_5]\text{Cu}_3$ übergeht. Es hat sich nun gezeigt, daß die Oxydation mit alkalischer Kaliumferriacyanidlösung für quantitative Bestimmungen sehr geeignet ist. Zur Bestimmung verdünnt man 10 ccm einer (im Dunkeln haltbaren) Lösung die 46 g Kaliumferriacyanid und 46 g Kalilauge im Liter enthält, mit 20 ccm Wasser, erhitzt zum Sieden und läßt die Zuckerlösung aus einer Bürette bis zur Entfärbung zufließen. 10 ccm der Lösung sollen 10 ccm 0,5 proz. Glucoselösung entsprechen. Bei gefärbten Flüssigkeiten setzt man 10 Tropfen 1 proz. Pikrinsäurelösung als Indicator zu; der Endpunkt der Reaktion wird dann durch die Bildung von roter Pikraminsäure angezeigt⁴⁾.

Bei der Bestimmung von Zucker im Harn kann man die Reduktionswirkung anderer Stoffe für gewöhnlich vernachlässigen; bei genauen Analysen behandelt man vorher die Lösung mit Bleiacetat⁵⁾.

Eine Lösung, die die gleichen Ergebnisse wie die Fehlingsche Lösung gibt, ist: 90 g Na-Salicylat und 50 g NaOH gelöst zu 500 ccm; diese Lösung ist jedesmal vor dem Versuch mit der gleichen Menge der üblichen Kupferlösung zu mischen. Der dabei erhaltene Niederschlag des Cu_2O scheint gut filtrierbar zu sein, sich also auch für die Gewichtsanalyse zu eignen. Die Salicylsäure enthaltende Lösung kann nur auf bleifreie Zuckerlösungen angewendet werden⁶⁾.

Die Bestimmung nach Fehling-Soxhlet wurde von Ruß mit Tabellen zur Berechnung 1- und $\frac{1}{2}$ proz. Zuckerlösungen erweitert. Ebenso stammt von ihm eine Methode zur Prüfung der gekochten Zucker-Kupferlösung auf Cupriionen — ohne vorhergehende Filtration — mit KCNS und $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ⁶⁾.

¹⁾ Folin u. Denis, Journ. of Biol. Chem. **25**, 477 [1917].

²⁾ Otto Folin u. W. S. Mc Ellroy, Journ. of Biol. Chem. **33**, 513—519 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 7.

³⁾ O. Folin u. E. C. Peck, Journ. of Biol. Chem. **38**, 287 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 500.

⁴⁾ Al. Jonescu u. V. Vârgolici, Bull. Soc. de Chim. de Roumanie **2**, 38 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 536.

⁵⁾ G. Bruhns, Centralbl. f. Zuckerind. **28**, 158—159 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 295.

⁶⁾ Ruß, Zeitschr. f. analyt. Chemie **55**, 1—23 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 529.

Die Bestimmung von Pentosen mit Fehlingscher Lösung nach Eynon und Lane¹⁾ führen Baker und Hulton²⁾ aus. Das dem Furfurol entsprechende CuO wird gewogen. Bei größerer Einwage (50 mg) ist aber eine Abweichung von ca. 5% zu beobachten.

Bei der Titrierung mit Fehlingscher Lösung benützt Lenk in 1 ccm der Fehling'schen Lösung I (CuSO₄-Lösung) 1 mg Mg enthaltendes Mg-Salz, zur rascheren Koagulation³⁾ ⁴⁾ ⁵⁾. —

Die von Ivar Bang⁶⁾ angegebene Methode der Zuckerbestimmung, wo der Überschuß, nach der Reduktion durch den Zucker, mittels Hydroxylamin in der Kälte zurücktitriert wird, gibt beträchtliche Abweichungen vom wahren Zuckerwerte. — Als Fehlerquellen kommen in Betracht der Einfluß der Titrationsgeschwindigkeit, der Einfluß der Temperatur der Kupferlösung bei der Titration und die Selbstreduktion der Kupferlösung. Die ersten beiden Fehlerquellen bedingen eine Wertverschiebung der Hydroxylaminlösung, welche beim Titrieren mit gleicher Geschwindigkeit und bei gleicher Temperatur, wenig ins Gewicht fällt. Dagegen ist die Selbstreduktion der Kupferlösung die wesentlichste Fehlerquelle; die Größe des Fehlers kann 3—3,2% betragen. Da dieser Fehler eine konstante Größe ist, kann man ihn durch geeignete Korrektur beseitigen⁷⁾.

Die zu wenig bekannte Barfoedsche Lösung (200 ccm einer Lösung von 1 Teil neutralem Kupferacetat in 15 Teilen Wasser, versetzt mit 5 ccm 38proz. Essigsäure) wird nur durch Monosen reduziert. Da man andererseits durch Fehlingsche Lösung den Wert Monosen + Biosen erhält, kann man die letzteren durch die Differenz berechnen. Man kocht 5 ccm Zuckerlösung (mit höchstens 0,1 g Zucker) 3 Minuten mit 15 ccm Barfoedscher Lösung, wobei nur 4% Essigsäure verlorengehen und kein basisches Salz gebildet wird⁸⁾.

Schoorl und Regenbogen⁹⁾ prüfen die Methode von Ruß nach.

Die Methode von Causse Bonnans¹⁰⁾ ist nicht exakt und quantitativ. Das Verfahren von Brahm modifiziert nach N. Schoorl und I. M. Kolthoff¹¹⁾ soll die genauesten Resultate liefern.

Folgendes jodometrisches Verfahren hat sich nach Schoorl und Kolthoff bewährt¹²⁾. Die Kupferlösung wird mit 10 ccm 2proz. KJ-Lösung oder 200 mg KJ, dann mit 5 ccm 4 n-Säure und 5 ccm 20proz. KCNS versetzt und mit 0,1 n-Na₂S₂O₃ titriert. Zur Korrektur wird 0,05 ccm 0,1 n Thiosulfat hinzuaddiert. — Die Zuckerlösung wird mit Fehlingscher Lösung I und II nach Schoorl gekocht. Nach dem Abkühlen werden 10 ccm 2proz. KJ-Lösung oder 200 mg KJ zugesetzt, man gibt dazu 10 ccm 25proz. HCl und 10 ccm 20proz. KCNS und titriert mit Thiosulfat¹³⁾. N. Schoorl¹⁴⁾ bestimmte für Galaktose, Mannose, Arabinose, Xylose und Rhamnose das Reduktionsvermögen der Fehlingschen Lösung nach der jodometrischen Titrieremethode (Kochdauer 2 Minuten). —

¹⁾ Eynon u. Lane, *The Analyst* **37**, 41 [1912]; *Chem. Centralbl.* **1912**, I, 1055.

²⁾ Baker u. Hulton, *The Analyst* **41**, 294—297 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 133.

³⁾ Emil Lenk, *Dtsch. med. Wochenschr.* **43**, 43—44 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 451. —

Kuno Wolf, *Zeitschr. f. angew. Chemie* **30**, 80 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 1033.

⁴⁾ Kuno Wolff, *Zeitschr. f. angew. Chemie* **30**, 80 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 1033.

⁵⁾ Pollitz, *Zeitschr. f. angew. Chemie* **30**, 132 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 650.

⁶⁾ Ivar Bang, *Biochem. Zeitschr.* **2**, 271 [1907].

⁷⁾ Zennoshin Hatta, *Biochem. Zeitschr.* **52**, 1—43 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1913**, II, 541.

⁸⁾ Legrand, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **172**, 602—604 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, II, 969.

⁹⁾ N. Schoorl u. A. Regenbogen, *Chemisch Weekblad* **14**, 221—229 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 1152. — Ruß, *Zeitschr. f. analyt. Chemie* **55**, 1 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, I, 529. — N. Schoorl u. A. Regenbogen, *Zeitschr. f. analyt. Chemie* **56**, 191—202 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 41.

¹⁰⁾ Maillard, *Annales de Chim. analyt. appl.* **14**, 342, 370 [1909]; *Chem. Centralbl.* **1909**, II, 1821.

¹¹⁾ N. Schoorl u. I. M. Kolthoff, *Pharm. Weekblad* **54**, 949—953; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 832.

¹²⁾ N. Schoorl u. I. M. Kolthoff, *Pharm. Weekblad* **54**, 344 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 832.

¹³⁾ N. Schoorl u. I. M. Kolthoff, *Pharm. Weekblad* **55**, 344—345 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 477.

¹⁴⁾ N. Schoorl, *Chem. Weekblad* **12**, 481—482 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1915**, II, 204.

Die Ergebnisse sind aus folgender Tabelle zu ersehen:

ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat	Cu mg	Cu ₂ O mg	CuO mg	Galaktose mg	Mannose mg	Arabinose mg	Xylose mg	Rhamnose mg
1	6,4	7,2	8,0	3,3	3,1	3,0	3,1	3,2
2	12,7	14,3	15,9	7,0	6,3	6,0	6,3	6,5
3	19,1	21,4	23,9	10,4	9,5	9,2	9,5	9,9
4	25,4	28,6	31,8	14,0	12,8	12,3	12,8	13,3
5	31,8	35,8	39,8	17,5	16,1	15,5	16,1	16,8
6	38,2	42,9	47,8	21,1	19,4	18,7	19,4	20,2
7	44,5	50,1	55,7	24,7	22,8	21,9	22,8	23,7
8	50,9	57,3	63,6	28,3	26,2	25,2	26,2	27,2
9	57,3	64,4	71,6	32,0	29,6	28,6	29,6	30,8
10	63,6	71,6	79,5	35,7	33,0	32,0	33,0	34,4
11	70,0	78,8	87,5	39,4	36,5	35,4	36,5	38,0
12	76,3	85,9	95,4	43,1	40,0	38,8	40,0	41,6
13	82,7	93,0	103,4	46,8	43,5	42,2	43,5	45,2
14	89,1	100,2	111,4	50,5	47,0	45,6	47,0	48,8
15	95,4	107,4	119,3	54,3	50,6	49,0	50,6	52,4
16	101,8	114,5	127,3	58,1	54,2	52,4	54,2	56,0
17	108,1	123,7	135,2	61,9	57,9	55,8	57,9	59,8
18	114,4	128,9	143,1	65,7	62,6	59,3	62,6	63,5
19	120,8	136,0	151,0	69,6	65,3	62,9	65,3	67,3
20	127,2	143,2	159,0	73,4	69,2	66,5	69,2	71,0
21	133,5	150,4	166,9	77,2	73,1	70,2	73,1	74,8
22	139,8	157,5	174,8	81,2	77,0	74,0	77,0	78,6
23	146,2	164,6	182,8	85,1	81,0	77,9	81,0	82,4
24	152,6	171,8	190,8	89,0	85,0	81,8	85,0	86,2
25	159,0	179,0	198,8	93,0	89,0	85,7	89,0	90,0

Scales¹⁾ bestimmt die reduzierenden Zucker volumetrisch, indem er den Cu₂O-Niederschlag nicht aus der Lösung entfernt, sondern mit HCl in CuCl verwandelt. Ein aliquoter Teil der Lösung wird mit einem Überschuß von $\frac{1}{20}$ n-Jodlösung versetzt und mit $\frac{1}{20}$ n-Na₂S₂O₃ das Jod zurücktitriert. —

Methode von Clark²⁾: Nötige Lösungen sind: 1. Alkalische Kupferlösung (16 g CuSO₄ · 5 H₂O; 150 g Natriumcitrat, 2 Na₃C₆H₅O₇ · 11 H₂O; 130 g wasserfreie Soda, 10 g Natriumbicarbonat; alles gelöst auf 1 l); 2. Jodlösung (6,3 g J gelöst in 12—15 ccm einer etwa 9 g KJ enthaltenden Lösung, aufgefüllt auf 1 l); 3. 0,04 n-Natriumthiosulfatlösung; 4. Stärkelösung; 5. Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19. — 10 ccm Lösung (mit max. 30 mg reduzierendem Zuckergehalt) werden mit 20 ccm der Lösung 1. versetzt, in 3—4 Minuten zum Kochen erhitzt und 2 Minuten im Sieden gehalten; dann wird mit 4,6—4,8 ccm HCl das gefällte Kupferoxydul gelöst, mit 60 ccm Wasser versetzt und nach Zugabe von 1 ccm n-Jodlösung entsprechender Menge der Lösung 2. mit Lösung 3. titriert. Die Versuche ergaben eine Abweichung von 0,1 mg im Resultat³⁾.

Vereinfachte Kupferchloridjodidmethode: Die benötigte Kupferlösung wird hergestellt durch Auflösen von 16 g CuSO₄ · 5 H₂O, 150 g Na-Citrat, 130 g wasserfreier Soda, 10 g Natriumbicarbonat in Wasser zu 1 l. Die Jodlösung soll ca. 0,04-normal sein, ebenso die Thiosulfatlösung; die HCl wird durch Mischen von 1,5 ccm HCl (D 1,19) mit 23,5 ccm Wasser hergestellt, während die Essigsäure 2,4 g Eisessig in 100 ccm enthält. Man gibt in einen 300 ccm fassenden Kolben mit doppelt durchbohrtem Stopfen, dessen eine Bohrung die Verbindung mit der Außenluft herstellt, die andere die Spitze der Bürette enthält, 20 ccm Kupferlösung und läßt bis zu 30 ccm von der Zuckerlösung zufließen, bei höherer Konzentration setzt man noch Wasser hinzu. Nach dem Aufkochen wird 3 Minuten im Sieden erhalten, abgekühlt, 100 ccm verdünnter Essigsäure und genügend Jodlösung zugegeben. Jetzt wird mit 25 ccm verdünnter HCl versetzt, kräftig umgeschwenkt und mit Thiosulfat zurücktitriert³⁾.

¹⁾ F. M. Scales, Journ. of Biolog. Chem. **23**, 81—87 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 310.

²⁾ W. Blair Clark, Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, 1759—1772; Chem. Centralbl. **1919**, II, 894.

³⁾ F. M. Scales, Journ. of industr. a. engin. chem. **11**, 747—750; [1919] Chem. Centralbl. **1920**, II, 697.

Die zu untersuchende Probe wird mit mindestens dreifacher Menge $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung und einem doppelt so großen Volumen einer Lösung von 35 g krystallisiertem Natriumphosphat und 50 cem n-NaOH im Liter versetzt. Nach einer Stunde wird mit H_2SO_4 und HCl schwach angesäuert und mit Thiosulfat und Stärke titriert. Jodverbrauchende Substanzen müssen von vornherein durch Bleiacetat und Quecksilbernitrat entfernt werden¹⁾.

Bemerkungen zur Titration nach Rupp und Lehmann²⁾.

M. Rosenblatt³⁾ bezeichnet als „Methode von Gabriel Bertrand“ ein Verfahren zur Bestimmung des beim Kochen von Zuckerlösung mit alkalischer Cu-Tartratlösung erhaltenen Kupferoxyduls, das auf der Reduktion von Ferrisulfat durch das Cu_2O und Titration des entstandenen Ferrosulfats mit Permanganatlösung beruht. Es wird nachgewiesen, daß diese Methode im Prinzip schon längst vor Bertrand bekannt war und von Sonntag⁴⁾ schon vor Jahren beschrieben wurde⁵⁾. Über G. Bertrands Verfahren⁶⁾. Quantitative Bestimmung mittels Fehlingscher Lösung, Lösen des Kupferoxyduls und Titration mit KMnO_4 ⁷⁾. Das von Bertrand angegebene Verfahren zur Bestimmung der Zucker ist auch für Mengen unter 10 mg bei geeigneter, im Original beschriebener Versuchsanordnung, anwendbar⁸⁾.

Über die Anwendung von Hefe bei der Bestimmung des Zuckergehaltes der kondensierten Milch⁹⁾. Apparat zur Hefezüchtung bei der Bestimmung der Zuckerarten durch Gärung¹⁰⁾.

A. Slator¹¹⁾ bestimmt bei vergärbaren Zuckern das freiwerdende Kohlendioxyd. Dazu wird in einem geeigneten Röhrchen eine gemessene Menge der Zuckerlösung mit Hefenwasser versetzt, mit Wasser zu etwa 12 cem ergänzt und sterilisiert, dann mit reiner Hefekultur geimpft, zugeschmolzen und bei 25° vergoren. Jetzt wird das Röhrchen nach dem Anfeilen der Capillare luftdicht mit dem Ansatz des Destillierkolbens verbunden, der Apparat ausgepumpt, die Capillare gebrochen, das Kohlendioxyd überdestilliert und titriert. Das Verfahren kann zur Bestimmung kleiner Zuckermengen dienen¹²⁾. Eine Mikrovergärung für die bakteriologische Diagnostik als Kontrolle für die Reinheit der Kohlenhydrate schlägt Schmit-Jensen vor¹³⁾.

Bestimmung von Zucker in Fleischprodukten, besonders Extrakten¹³⁾.

Bestimmung in Weinen. Um das Ausflocken des Cu_2O bei der titrimetrischen Bestimmung des reduzierenden Zuckers in Weinen und Mosten zu beschleunigen, wird wenig BaSO_4 mit Erfolg verwendet. Es ist auch vorgeschlagen worden, gefärbte Verbindungen des Kupfers mit $[(\text{NH}_4)_2\text{S}, \text{Na}_2\text{S}, (\text{Cy})_6\text{FeK}_4]$ zu verwenden, die leichter erkennbar sind als gelöstes $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Übrigens ist die Genauigkeit bei maßanalytischer Bestimmung durch Titrieren auf farblos mit Fehlingscher Lösung genügend¹⁴⁾. Bestimmung des Zuckers in Wein¹⁵⁾.

Physiologische Eigenschaften (Bd. VIII, S. 100): Die Wirkung von Proteus vulgaris auf Glucose, Galaktose, Rohrzucker, Lactose, Mannit und Fructose, hat Berthelot¹⁶⁾ untersucht.

¹⁾ H. Colin u. O. Liévin, Bull. de la Soc. chim. de France **23**, 403—405 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 647.

²⁾ E. Schowalter, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **36**, 180 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 595. — E. Arbenz, Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hygiene **11**, 33 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 368. — Rupp u. Lehmann, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **37**, 162 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 788. — Frerichs u. Mannheim, Archiv d. Pharmazie **254**, 138; Chem. Centralbl. **1916**, II, 162.

³⁾ M. Rosenblatt, Biochem. Zeitschr. **43**, 478 [1912].

⁴⁾ Sonntag, Arb. d. Kais.-Gesundheitsamtes **19**, 447 [1902].

⁵⁾ G. Sonntag, Biochem. Zeitschr. **53**, 501—503 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 904.

⁶⁾ M. Rosenblatt, Biochem. Zeitschr. **57**, 335—336 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 190.

⁷⁾ G. Adanti, Boll. chim. farm. **55**, 33—35 [1916]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 505.

⁸⁾ L. de Saint Rat u. J. Ronfaut, Bull. des Sc. pharm. **28**, 289 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 400. — G. Bertrand, Bull. des Sc. pharm. **14**, 7 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 763.

⁹⁾ M. Wagenaar, Pharm. Weekblad **51**, 173 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1307.

¹⁰⁾ J. Trambrises, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **30**, 293 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 41.

¹¹⁾ A. Slator, Journ. Chem. Soc. Ind. **39**, 149 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 392.

¹²⁾ H. O. Schmit-Jensen, Kong. Vet. og Landbohøjskole Aarskrift **1920**, 87; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 115; Compt. rend. de la Soc. de Biol. **83**, 699 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 217.

¹³⁾ W. B. Smith, Journ. of industr. a. engin. chem. **8**, 1024 [1916]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 666.

¹⁴⁾ L. Mathieu, Bull. de l'Acad. des Chim. de Sucri. et Dist. **37**, 49—41 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 248.

¹⁵⁾ W. Fresenius u. L. Grünhut, Zeitschr. f. analyt. Chemie **59**, 415—417 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 938.

¹⁶⁾ Albert Berthelot, Annales de l'Inst. Pasteur **28**, 839 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 912.

Ein ursprünglich zur Vergärung von Zucker unfähiges *Prodigiosus* spaltete bei Weiterzüchten einen unspezifisch gärfähigen Stamm ab¹⁾. Untersuchungen mit *Bacterium coli*, *Proteus*, *Dysenteriebacillen* und *Cholera vibrio* zeigen, daß der hemmende Einfluß einzelner Zuckerarten bei den verschiedenen Bakterienarten nicht gleichmäßig auftritt²⁾. Die echten Diphtheriebacillen vergären alle Glucose und Fructose. Die Wirkung auf Glycerin, Galaktose, Maltose, Rohrzucker und Dextrin ist bei den einzelnen Typen verschieden und gestattet, diese zu unterscheiden³⁾. Mit Wasser eingemaischte und erforderlichenfalls vorher sterilisierte Kohlenhydrate oder kohlenhydrathaltige Stoffe werden durch einen Gärungserreger vom Typus des *Bacillus butylicus* Fitz unter Luftabschluß vergoren. Die Ausbeute beträgt etwa 30—50% der Kohlenhydratmenge, davon etwa 1 Teil Aceton auf 2 Teile höhere Alkohole insbesondere normaler Butylalkohol⁴⁾. Über Zuckergehalt der gebräuchlichen Nährböden und dessen Bedeutung für die Differentialdiagnose der Paratyphusbacillen⁵⁾.

Studien über den Einfluß von aus Hefe gewonnenen Stoffen auf die Vergärung von Kohlenhydraten durch Hefe⁶⁾. Versuche über das Verhalten von Hefe gegenüber verschiedenen Zuckerarten in verschiedener Konzentration und über die Beeinflussung der Gärung durch Zusatz von Aminosäuren⁷⁾.

Eine Hefe aus Apulien vergärt Mannose, Glucose, Sorbose, Rohrzucker, Maltose, weniger Lactose, Raffinose und Inulin⁸⁾. Einfluß der verschiedenen Zucker auf den Invertasegehalt der Hefe⁹⁾. — Versuche über die Trockensubstanzvermehrung der Hefe in Zuckerlösungen unter Anwendung von Harn als Stickstoffnahrung¹⁰⁾.

An der Hand der Wirkung des Schwarzfäulepilzes, *Sphaeropsis malorum*, auf die chemische Zusammensetzung des Apfels, nehmen die reduzierenden Zucker mit fortschreitender Krankheit schnell ab¹¹⁾.

Unter dem Einfluß des Schwarzfäulepilzes, *Sphaeropsis malorum*, auf die chemische Zusammensetzung des Apfels, nehmen nicht hydrolysierbare Kohlenhydrate zunächst langsam ab, dann schnell zu¹²⁾. Ein hydrolysierbarer Zucker, der von Invertase nicht gespalten wird, hat auch keine chemische Affinität zur Invertase. Die Bindung der Invertase an einen hydrolysierbaren Zucker ist daher als die notwendige und hinreichende Bedingung für die Hydrolyse dieses Zuckers zu betrachten; Bindung und Wirkung sind vorläufig nicht zu trennen¹³⁾. Die Wirkung der Zuckerarten auf die Amylase der Kartoffelknollen hat G. Doby untersucht¹⁴⁾.

Die Tierversuche Piantonis¹⁵⁾ wurden an lactierenden Frauen bestätigt, indem sich durch subcutane und intramuskuläre Injektion großer Kohlenhydratdosen Hemmung, durch kleine Dosen Steigerung der Milchsekretion erzielen ließ. — Keine nachteiligen Folgen. — Intravenöse Injektion von 4—12 g Rohrzucker bewirkt an Hunden eine deutliche Verminderung der Speichelsekretion, wenn auch das Tier unter Pilocarpinwirkung steht. Die durch Atropin verminderte Sekretion gelang es nicht, durch wiederholte kleine Dosen zu fördern. Die Sekretion des Pankreas und der Darmwand ist in ähnlicher Weise von Kohlenhydraten beeinflussbar. Die Nierensekretion wird durch größere und kleinere Mengen vermindert. An pankreasdiabetischen Hunden verursachte die Injektion großer Dosen eine Verminderung der Diurese und der Glucos-

¹⁾ P. H. Andersen, *Hospitalstidende* **63**, 649—657 [1920]; ausführl. Ref.: *Ber. ges. Physiol.* **6**, 279; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 955.

²⁾ A. Nachtergaele, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **83**, 1239 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 598.

³⁾ Paul Durand, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **84**, 982—983 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 1131.

⁴⁾ A. Fernbach u. E. H. Strange, D.R.P. 323 533, Kl. 12o [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, IV, 437.

⁵⁾ Arnold Baumgarten u. Helene Langer, *Wiener klin. Wochenschr.* **30**, 1166 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 634.

⁶⁾ Emil Abderhalden, *Fermentforschung* **1**, 229 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1915**, II, 356.

⁷⁾ Emil Abderhalden, *Fermentforschung* **3**, 44 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 16.

⁸⁾ Giuseppe Mezzadrolì, *Staz. sperim. agrar. ital.* **51**, 306—311 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, II, 506.

⁹⁾ J. Meisenheimer u. L. Semper, *Biochem. Zeitschr.* **67**, 364—381 [1914].

¹⁰⁾ Th. Bokorny, *Biochem. Zeitschr.* **81**, 219 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 112.

¹¹⁾ Charles W. Culpepper, Arthur C. Foster u. Joseph S. Caldwell, *Journ. of agric. research, Dep. of Agriculture* **7**, 17—40 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 109.

¹²⁾ L. Michaelis u. H. Pechstein, *Biochem. Zeitschr.* **60**, 79—90 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 1198.

¹³⁾ Géza Doby, *Biochem. Zeitschr.* **67**, 166—181 [1914].

¹⁴⁾ Piantoni, *Arch. d. Farmacol. sperim.* **7**, 371 [1909].

urie. Auf die Sekretion des Spermas, auf den Ablauf des Phlorrhizindiabetes üben weder kleine noch große Dosen einen Einfluß aus¹⁾.

Versuche über die immunisatorische Bildung von Invertin im Blut nach Injektion gewisser Kohlenhydrate. Injiziert man jungen Hunden eine Zeitlang kleine Mengen Rohrzucker, oder auch größere Mengen subcutan, so ist nach 12—15 Tagen Invertin im Blute nachweisbar. An ausgewachsenen Hunden tritt mit kleinen Dosen keine Invertinbildung ein, wohl aber mit großen Dosen. Das so gewonnene Serum bewirkt nicht nur eine Spaltung des Rohrzuckers, sondern außerdem wird Glucose in Fructose verwandelt. Nach längerer Einwirkung des wirk-samen Serums auf Traubenzucker geht die zuerst entstehende Linksdrehung wieder in Rechtsdrehung über, und in analoger Weise wirkt das Serum auch auf reine Fructose unter Bildung einer rechtsdrehenden Substanz. Letztere ist ein Disaccharid. Rohrzuckerimmuneserum spaltet auch Milhzucker, die entstehende Glucose wird weiter in Fructose umgewandelt. Galaktose wird unter Zunahme der Rechtsdrehung angegriffen. Auch die Spaltung der löslichen Stärke ist im Immuneserum erhöht. Einige Sera wirkten so, daß anscheinend eine Proamylase vorlag. — Die antigene Wirkung des Rohrzuckers ist nicht im strengen Sinne spezifisch. — Die Wirkung des Rohrzucker-serums auf Rohrzucker wie auf dessen Spaltungsprodukte verschwindet nach einiger Zeit beim Stehen bei Zimmertemperatur und wird durch Normaleserum wiederhergestellt. Erwärmen schwächt die Invertinwirkung stark. Auch die Amylasewirkung verschwindet nach einigen Tagen, zum Unterschied von der Amylase des normalen Serums. Immunamylase wird bei 48° geschwächt und bei 57° wirkungslos. Durch Zusatz von normalem Serum erlangt sie wieder ihre volle Wirkung. — Normales, wie Immuneserum bilden mit einer Stärke-NaCl-Lösung einen Niederschlag: eine lockere Verbindung von Eiweiß mit Stärke. — Auch eine passive Immunisierung mit dem Rohrzuckerimmuneserum gelingt leicht; sie bewirkt eine Neubildung der Immunkörper im passiv immunisierten Tiere. — Heterologe passive Immunisierung des Hundes mit Rohrzuckerimmuneserum des Kaninchens gelingt ebenfalls. Sogar bei fortlaufender passiver Immunisierung durch fünfmalige Weiterübertragung wurden jedesmal die typischen Reaktionskörper hervorgerufen²⁾.

Im Gegensatz zu Abderhalden³⁾ haben E. Herzfeld und R. Klinger⁴⁾ festgestellt, daß das Serum gewisser Tiere häufig schon an sich spaltende Fähigkeiten aufweist, wobei es auffallend ist, daß es sich hierbei um eine für jede Tierart ziemlich konstante Eigenschaft handelt.

J. Hirsch ist es gelungen, Essigsäure als Zwischenprodukt beim Zuckerabbau im Tierkörper in Form eines krystallisierenden Derivates zu fassen⁵⁾. Das eingehende Studium der biochemischen Bildungsweisen der Milchsäure hat ergeben, daß aus beliebigen Zuckerstoffen je nach den Umständen, l-, d- oder dl-Milchsäure ohne intermediäre Bildung eines Racemates entsteht. Es ist also auch mit Hilfe rein chemischer Methoden möglich, aus bestimmten Zuckerarten jede dieser Milchsäuren darzustellen. Die von Buchner gegebene Erklärung, welche auf der intermediären Bildung von Methylglyoxal fußt, vermag zwar die Bildung racemischer Milchsäure verständlich zu machen, versagt aber gegenüber der von Duclaux beobachteten Bildung optisch-aktiver Milchsäuren aus Zucker. Valeur⁶⁾ leitet die Bildung der optischen Isomeren aus der stereochemischen Formel des Zuckers und der Art der Spaltung ab. Bei der Aufspaltung der Kohlenstoffkette zwischen dem 3. und 4. Kohlenstoffatom ergeben sich für jede Zuckerart drei Möglichkeiten, je nachdem Oxydation oder Reduktion erfolgt. Tritt z. B. bei der Glucose Reduktion der endständigen und Oxydation der mittleren Kohlenstoffatome ein oder umgekehrt, so entsteht die dl-Form. Findet dagegen Reduktion am 1. und 4. bzw. 3. und 6. Kohlenstoffatom und Oxydation am 3. und 6., bzw. am 1. und 4. Kohlenstoffatom statt, so bildet sich im ersten Falle l-, im zweiten Falle d-Milchsäure⁶⁾.

Es wurde bewiesen⁷⁾, daß auch bei der Buttersäuregärung der Zuckerabbau durch die Stufe des Acetaldehyds bzw. der Brenztraubensäure verläuft. Der Übergang von dieser Stufe zu Verbindungen der C-4-Reihe (Buttersäure, Butylalkohol), ist nur durch Aldolkondensation des Acetaldehyds bzw. Brenztraubensäure zu verstehen.

¹⁾ Domenico lo Monaco, Arch. di Farmacol. speriment. **17**, 127—144, 145—177 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1595.

²⁾ T. Kumagai, Biochem. Zeitschr. **57**, 380—413 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 161—162.

³⁾ Emil Abderhalden, Abwehrfermente des tierischen Organismus. Berlin, Julius Springer.

⁴⁾ E. Herzfeld u. R. Klinger, Biochem. Zeitschr. **114**, 27 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 927.

⁵⁾ J. Hirsch, Biochem. Zeitschr. **117**, 113 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 671.

⁶⁾ A. Valeur, Bull. des Sc. pharm. **28**, 252 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 719.

⁷⁾ Carl Neuberg u. Bernhard Arinstein, Biochem. Zeitschr. **117**, 269—314 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1095.

Während der ersten Zeit der Lagerung des grünen Korns erfolgt eine Abnahme an Zucker nach dem Massenwirkungsgesetz. Jede Zerstörung der Enzyme verringert die Geschwindigkeitskonstante des Vorgangs; bei 40° werden die Enzyme zerstört. Bei 30° wird eine 50 proz. Zuckerabnahme in 24 Stunden erreicht, bei 20° 25%, bei 10° 15%. Der Verlust an Zucker bis zur Erreichung von 50% des anfänglichen Gesamtzuckers und 60% des Rohrzuckers wird für je 10% Anwachsen der Temperatur bis zu 30° verdoppelt. 1 t frisches Korn verlor in 24 Stunden ca. 3,2 Pfund Zucker durch Respiration. Die Hauptabnahme ist bewirkt durch Bildung von Polysacchariden, besonders Stärke¹⁾.

Werden Ratten oder Katzen mit einer kohlenstoffreichen Nahrung unter Zusatz von frischer Schilddrüsensubstanz ernährt, so finden sich in der Leber nur noch Spuren von Glykogen, da dessen Bildung in der Leber gehemmt wird. Es besteht weder Glykosurie, noch ist die Zuckertoleranz wesentlich vermindert. Die Wirkung der Schilddrüse auf den Eiweißstoffwechselscheint auf einer primären Beeinflussung des Kohlenhydratstoffwechsels zu beruhen²⁾. Bei der Verfütterung von zuckerhaltigen Nahrungsmitteln lassen sich folgende Regeln ableiten: 1. Die Melasse hat wie alle Kohlenhydrate bei Pferden und Schweinen einen etwas höheren Nährwert als bei Wiederkäuern. 2. Um die Stärke der Gärung im Pansen hintanzuhalten, empfiehlt es sich, diese in einer Tagesportion, getrennt von den anderen Futtermitteln zu verabreichen. 3. Die organischen Säuren des Futters haben einen ihrer Verbrennungswärme entsprechenden Nährwert³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften (Bd. VIII, S. 102): Einige numerische Beziehungen der Rotationskraft der zusammengesetzten Zucker hat Hudson⁴⁾ veröffentlicht. Auf Grund der Berechnungen von Hudson ergibt sich für die individuellen spezifischen Drehungen der vier asymmetrischen Kohlenstoffatome der Hexonamide: $\alpha-C = +47,25 (10)^2$, $\beta-C = -14,65 (10)^2$, $\gamma-C = +0,95 (10)^2$ und $\delta-C = -2,05 (10)^2$. — Für die Kohlenstoffatome der Heptonamide ergeben sich die Werte: $\alpha-C = +45,82$, $\beta-C = -19,6 (10)^2$, $\delta-C = -4,2 (10)^2$, $\epsilon-C = -\gamma-C = +1,75 (10)^2$, für die Kohlenstoffatome der Pentonamide, $\alpha-C = +44,5 (10)^2$, $\beta-C = -23,15 (10)^2$, $\gamma-C = +5,75 (10)^2$. — Für die Kohlenstoffatome des d-Zuckersäurediamids und des d-Mannozuckersäurediamids ergibt sich $C-\alpha = +39,25 (10)^2$ und $C-\beta = -13,85 (10)^2$. — Für das Diamid der Weinsäure ergibt sich $C-\alpha = +78,8 (10)^2$ ⁵⁾.

Über das Drehungsvermögen der α - und β -Formen bzw. der Enddrehungen der verschiedenen Zucker gibt folgende Tabelle eine Übersicht⁶⁾:

	Spezifische Drehung in Wasser			Molekulare Drehungsdifferenz.
	α -Form	Gleichgewicht	β -Form	
d-Glucose	+ 113,4	+ 52,2	+ 19	+ 16,900
d-Galaktose	+ 144	+ 80,5	+ 52	+ 16,600
d-Mannose	+ 34	+ 14,6	+ 17	+ 9,180
d-Fructose	- 21	- 92,0	- 133,5	—
d-Xylose	+ 92	+ 19,0	- 20	+ 16,800
d-Lyxose	+ 55	- 14,0	- 36	+ 6,220
d-Arabinose	- 54	- 105	- 175	+ 18,000
l-Rhamnose	- 7,7	+ 8,9	+ 54	- 10,000
α -Glucuheptose	+ 48	- 20,4	- 28,4	+ 15,300
Lactose	+ 90,0	+ 55,3	+ 35	+ 18,800
Maltose	+ 168	+ 136,0	+ 118	+ 17,100
Melibiose	+ 179	+ 142,5	+ 124	+ 18,800
Cellose	+ 72	+ 35	+ 16	+ 19,200

¹⁾ Charles O. Appleman u. John M. Arthur, Journ. agricult. research. **17**, 137—152 [1919]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 222.

²⁾ W. Cramer u. R. A. Krause, Proc. of the roy. soc. of London, Serie B **86**, 550—560 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1601.

³⁾ Zuntz, Zeitschr. d. Vereins Dtsch. Zuckerind. **1914**, 485—498 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 349.

⁴⁾ C. S. Hudson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 1566 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1000.

⁵⁾ C. S. Hudson u. Shigeru Komatsu, Journ. of Amer. Chem. Soc. **41**, 1141 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 778.

⁶⁾ C. S. Headson u. E. Yanovsky, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1012 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 601.

Unter Süßungsgrad¹⁾ (S.G.) versteht man die Zahl, die angibt, wieviel Gramm Zucker in einem bestimmten Volumen Wasser gelöst werden müssen, damit die Lösung gerade so süß schmeckt, wie die Lösung von 1 g Süßstoff in dem gleichen Volumen Wasser. Der Süßungsgrad des Zuckers ist also = 1. Unter molekularem Süßungsgrad (M.S.G.) versteht man die Zahl, die angibt, wieviel Mol. Zucker in einem bestimmten Volumen Wasser gelöst werden müssen, damit die Lösung gerade so süß schmeckt wie die Lösung von 1 Mol. Süßstoff in dem gleichen Volumen Wasser. Süßungsgrad von Zuckerarten (ber. auf Zucker = 1):

	Süßungsgrad S.G.	Molekularer Süßungsgrad MSG.
Stärkesirup (mit etwa 78% Trockensubstanz)	0,26	—
Traubenzucker (Dextrose)	0,52	0,27
Fruchtzucker (Lävulose).	1,03	0,54
Milchzucker (Lactose)	0,28	0,15
Mannit	0,42	0,22

Die Tatsache, ob bei einer Zuckerart zwischen CO- und Carbinolgruppe eine oder mehrere CH₂-Gruppen vorhanden, oder ob beide Gruppen benachbart im Zucker vorkommen, beeinflusst nach Milius und Schoorl²⁾ stark ihr chemisches Verhalten gegenüber Fehlingscher Lösung und Luffschem Reagens. Sie unterscheiden offene und geschlossene Zucker, die analytisch chemisch gekennzeichnet werden durch ihr Verhalten gegenüber: 1. Trommerschem Reagens; 2. Luffscher Lösung, 3. Fehlingscher Lösung; 4. Barfoedscher Lösung; 5. Osazonbildung.

Den Einfluß verschiedener Stoffe auf die Alkalisplaltung der Monosen studierte Waterman und Groot³⁾. Die Einwirkung der Alkalien hat Nef⁴⁾ genau untersucht. — Er konnte feststellen, daß die Hexosen in ätzalkalischer Lösung durch die Entstehung von 1, 2—2,3- und 3, 4-Hexosedienolen und deren spontanen Zerfall sich gleichzeitig in 8 Aldopentosen und Formaldehyd; in 4 Aldotetrosen und Diosen und in 2 Mol. dl-Glycerinaldehyd spalten. — Bei einzelnen Gruppen von Zuckerarten existiert ein viel beschränkterer Gleichgewichtszustand, sobald man die Menge des Ätzalkalis von mehr als 1 Äquivalent auf $\frac{1}{20}$ Äquivalent herunterbringt. — d-Glucose bzw. d-Galaktose gehen z. B. unter diesen Bedingungen nur in ein Gemisch von 6 isomeren optischaktiven Hexosen der zugehörigen Reihe über. l-Arabinose bzw. l-Xylose geben unter ähnlichen Umständen nur ein Gemisch von je 3 Pentosen. Sobald Gleichgewicht eingetreten ist, so ist die relative Menge der vorhandenen Zucker ganz auffallend verschieden, und die Ketosen werden nur nach ganz bestimmten Richtungen enolisiert; es bilden sich nämlich nicht alle denkbaren Olefindienole, sondern nur einige bevorzugte. — Bei der Untersuchung der beschränkten Gleichgewichtszustände bei Pentosen und Hexosen konnte die lästige Harzbildung vermieden werden, wenn man die Umwandlung der Zuckerarten mit nur $\frac{1}{2}$ Äquivalent Soda bei gewöhnlicher Temperatur untersucht. — Eine andere Schwierigkeit bietet die Synthese von Polysacchariden.

Reines Kaliumcarbonat bis zu 3 Äquivalenten wirkt nicht auf konzentrierte Zuckerlösungen ein. — Calciumacetat erzeugt eine sehr langsame Umwandlung in Tris-osen (C₆H₂₀O₈)₃ bzw. in α -Bis-osen (C₆H₂₀O₈)₂. Hier findet weder Enolisierung noch Salzbildung statt. — Natriumcarbonat bewirkt Enolisierung, aber keine Salzbildung. — Man erreicht daher hiermit unter bestimmten Bedingungen eine glatte Umwandlung einer Zuckerart in ein Gemisch von 6 bzw. 3 Isomeren der zugehörigen Reihe. — Wendet man sehr geringe Mengen Ätzalkalien (am besten Calciumhydroxyd) an, so findet außer den erwähnten Umwandlungen noch Salzbildung statt, und damit entstehen Anhydro- α -bis-saccharide und Bis-Anhydro- α -bis-saccharide. Es entstehen hierdurch Substanzen von der Natur des Rohrzuckers. Außerdem bilden sich Zuckerharze und Orthoosone und aus letzteren durch eine Benzylsäureumlagerung Saccharinsäuren. Bei der Einwirkung von Bleiacetat oder Chlorblei tritt keine Enolisierung, wohl aber eine Salzbildung ein, und neben Autoracemisierung und Verharzung kann Umwandlung eines Zuckerpaares in das entsprechende Orthooson eintreten⁴⁾.

Nach Kiliani kann man in einem Gemenge von Aldosen und Ketosen die ersteren mittels 32proz. Salpetersäure (D = 1,2) bei gewöhnlicher Temperatur zu einer Säure oxydieren, diese

¹⁾ T. Paul, Chem.-Ztg. **45**, 705 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 660.

²⁾ H. C. Milius u. N. Schoorl, Pharm. Weekblad **53**, 1249—1262 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 896.

³⁾ H. J. Waterman u. J. Groot, Koninkl. Akad. van Wetens. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**, 676—688 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 131.

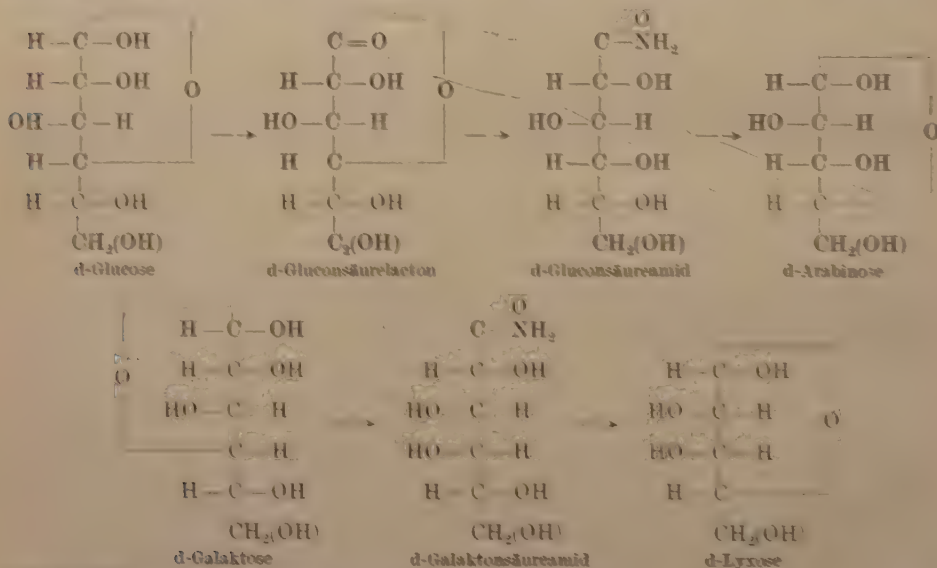
⁴⁾ J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **403**, 204—383 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1491.

als Bariumsalz durch Alkohol abscheiden und aus der alkoholischen Lösung die unverändert gebliebenen Ketosen gewinnen¹⁾.

Bei der Oxydation von Zuckerarten (Fructose, Glucose, Galaktose, Lactose und Rohrzucker) durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Alkali zeigte sich ein Parallelismus zwischen dem Aufnahmevermögen für O_2 und der reduzierenden Wirkung auf $Cu(OH)_2$, Methylenblau usw. Manche dieser Substanzen ($Cu(OH)_2$, Methylenblau, Methylviolett, Safranin, Eosin, Erythrosin) vermehren die Aufnahmefähigkeit für O_2 , indem die durch die schnelle Reduktion sich bildenden Reduktionsprodukte als Übertragungskatalysatoren wirken. Durch die beschleunigte Autooxydation der Zucker bedingte Fehler bei ihrer quantitativen Bestimmung wurden bei Zusätzen von Seignettesalz, Rohrzucker, Glycerin und NH_3 quantitativ verfolgt. NH_3 wirkt am stärksten beschleunigend. — Einfluß der Oberflächenkatalyse auf die Reaktion: Carbo animalis, Kohle aus Rohrzucker, Graphit, Talkum, Kaolin, gepulvertes Zn wirken beschleunigend. — Quarzpulver, MgO , $MgCO_3$, $CaCO_3$, S als feines Pulver sind ohne Einfluß. — PbO_2 und Stärke wirken hemmend. — Kolloidale Lösungen von Ag und Au beschleunigen stark, solche von Hg hemmen. — Die Katalyse durch kolloidales Hg wird durch Alkaloide, besonders Chinin, durch Seife gehemmt, durch Thymol nicht. — Seife beschleunigt bei Abwesenheit von Ag. — KCN ist auf die Oxydation des Zuckers ohne Einfluß, hemmt aber stark die Katalyse sowohl durch Methylenblau und $CuSO_4$ wie durch Ag²⁾.

Untersuchungen über die Beständigkeit gegen Permanganatlösung in Gegenwart von Säuren und Alkalien haben Armstrong und Hilditch angestellt³⁾.

Abbau der Zuckerarten mit Hilfe von Natriumhypochlorit nach Weerman⁴⁾. — Der Abbau beruht auf dem Verhalten der Amide der Säuren der Zuckergruppe gegen Hypochlorit, wobei die um ein Kohlenstoffatom niedrigeren Zuckerarten entstehen. — Zu dem Zweck wird die zum Abbau gewählte Zuckerart oxydiert mit Brom, wobei die einbasische Säure entsteht. — Das beim Eindampfen der Säure entstehende Lacton wird in absol. alkoholischer Lösung mit Ammoniak behandelt, wobei das Amid der einbasischen Säure gebildet wird. — Letzteres gibt bei der Behandlung mit Natriumhypochlorit in wässriger Lösung den um einen Kohlenstoff armeren Zucker. — Die Methode wurde bisher beim Abbau der d-Glucose zu d-Arabinose, der d-Galaktose zu d-Lyxose und der l-Arabinose zu l-Erythrose ausgeführt, wobei folgende Reaktionen stattfinden.

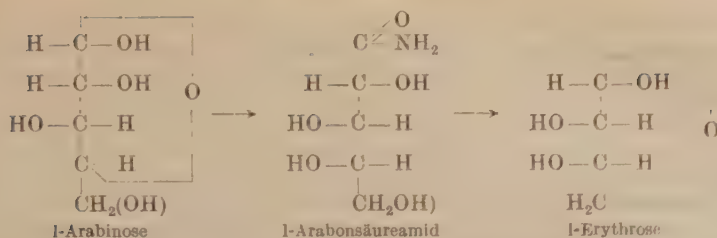


¹⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 456—472 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 1019.

²⁾ L. Bereczeller u. E. Szegö, Biochem. Zeitschr. **84**, 1—36 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 334.

³⁾ Edward Frankland Armstrong u. Thomas Percy Hilditch, Journ. of the Amer. Chem. Soc. **115**, 1410 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 702.

⁴⁾ R. A. Weerman, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**, 16—51 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 612.



Als Beispiel sei die Umwandlung von d-Glucose in d-Arabinose skizziert. — Man zersetzt 107,5 g gluconsauren Kalk mit der theoretischen Menge Oxalsäure, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade möglichst ein, kocht den Rückstand längere Zeit mit 700 ccm Alkohol, trennt das beim Abkühlen ausfallende Öl durch Filtration und leitet in die Lösung trockenes Ammoniak. — Zur Umwandlung in d-Arabinose wird 1 Mol. Amid in Wasser gelöst und mit 1 Mol. Natriumhypochlorit und 1 Mol. Natronlauge behandelt. — Die Lösung enthält nach kurzer Einwirkung die d-Arabinose.

Es wurde gefunden¹⁾, daß bei der Einwirkung von Zuckerarten auf Aminosäuren die Reaktion in 3 Phasen verläuft: 1. Kondensation des Zuckers mit der Aminosäure, wobei die Aminogruppe erhalten bleibt. 2. Verlust der Aminofunktion des Stickstoffs durch Substitution oder Kondensation. 3. Abspaltung von Kohlensäure. Die Fähigkeit der Kohlenhydrate Melanoidine zu bilden, nimmt in der Reihenfolge l-Arabinose > d-Galaktose > d-Fructose > Maltose > Lactose ab. Raffinose und Rohrzucker reagieren nicht.

Bei gleichzeitiger Verwendung von Ammoniak und Phenylhydrazin kann man aus Glucose, Mannose, Fructose, Galaktose, Glucosamin, Maltose, Lactose, Arabinose, Xylose und Rhamnose, die Bildung von Methylglyoxal nachweisen²⁾. — Verschiedene Zucker — nicht nur Glucose und Lactose — geben mit basischem und normalem Bleiacetat sowie NH_3 die Rubnersche Reaktion³⁾ (rosa bis fleischrote Färbung des gebildeten Niederschlages). Deshalb kann diese Reaktion zur Identifizierung einer bestimmten Zuckerart nicht dienen.

Derivate. Amylmercaptale. Es wurde zur Herstellung des d-Amylmercaptans eine größere Menge von linksdrehendem Amylalkohol bereitet, dieser in d-Amylmercaptan übergeführt und mit diesem Produkt die Spaltung der racemischen Arabinose in d-Amylmercaptale der l- und d-Arabinose durchgeführt, woraus hervorgeht, daß dieses Verfahren zur Charakterisierung von racemischen oder (d + l)-Körpern anwendbar ist⁴⁾.

Phosphorsäureester aliphatischer Polyhydroxyverbindungen. Verfahren zur Darstellung komplexer Eisenverbindungen des Phosphorsäureesters höherer aliphatischer Polyhydroxyverbindungen dadurch gekennzeichnet, daß man diese Phosphorsäureester in Gegenwart von Alkalien mit Fe-Verbindungen behandelt. — Man führt z. B. das Ca-Salz der Fructose-diphosphorsäure durch Umsetzung mit Oxalsäure, NaOH und FeCl_3 in das normale Fe-Salz des Esters, in ein in Wasser unlösliches, weißes Pulver, über, schmilzt das fructosediphosphorsaure Fe mit Wasser an, versetzt unter Eiskühlung mit 33proz. NaOH-Lauge und fällt aus der tief rotbraunen Lösung die Komplexverbindung mit 95proz. Alkohol als dunkelbraunes Öl. Beim Verreiben des öligen Rückstandes mit absolutem Alkohol zerfällt er zu einem Pulver⁵⁾.

Acetylabbkömmlinge der Zucker. Zusammenfassende Besprechung⁶⁾.

Alkylierung von Zucker. Das kostspielige Verfahren von Purdie und Irvine⁷⁾ zur Alkylierung der Zucker kann durch die Anwendung von Alkylsulfat und Natronlauge ersetzt werden, wenn man dafür sorgt, daß die Mischung niemals sauer oder stark alkalisch wird. Dies erreicht man, wenn man die konzentrierte wässrige Zuckerlösung in eine weithalsige Flasche

¹⁾ L. Grünhut u. J. Weber, Biochem. Zeitschr. **121**, 109—119 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1321.

²⁾ Carl Neuberg u. Bruno Rewald, Biochem. Zeitschr. **71**, 144 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 882.

³⁾ Harold Rogerson, Biochem. Journ. **9**, 245—252 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1271.

⁴⁾ E. Votoček u. V. Veselý, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1515—1519 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2093.

⁵⁾ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D.R.P. 338 735, Kl. 12o vom 1. Juni 1918, ausgegeben 30. Juni 1921; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1223.

⁶⁾ C. S. Hudson, Journ. of industr. a. engin. chem. **8**, 380—382 [1916]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 417.

⁷⁾ Purdie u. Irvine, Journ. Soc. Chem. London **83**, 1021 [1903];

bringt, die mit einem Stopfen verschlossen ist, der zwei Tropftrichter, einen Kühler und einen Rührer trägt, und aus den Tropftrichtern Dimethylsulfat und etwas überschüssiges, technisches 30proz. Natriumhydroxyd innerhalb 1 Stunde unter starkem Rühren zutropfen läßt. — Während des Eintropfens erhitzt man auf 70° und darauf noch 1/2 Stunde auf 100°. — Das Produkt wird mit Chloroform ausgezogen und nötigenfalls noch einmal alkylirt. Die Methylierung verläuft in bestimmten Stufen, da gewisse Hydroxylgruppen besonders leicht veräthert werden¹⁾.

Hydrazone der Zucker. Die Fähigkeit, mit Kohlenhydraten Hydrazone zu bilden, ist beim Cyclohexylhydrazin viel weniger entwickelt als beim Phenylhydrazin. — Von den untersuchten Monosen: Glucose, Fructose, Mannose, Arabinose, Rhamnose, geben nur Arabinose und Rhamnose krystallisierte Hydrazone mit Cyclohexylhydrazin²⁾.

Osazone der Zucker. Bei der Berechnung des Drehungsvermögens der Osazone ist darauf zu achten, daß die Osazone eine Mutarotation zeigen. P. A. Levene und F. B. La Forge³⁾ bestimmten die Größe dieser Mutarotation, gleichzeitig bestimmten sie auch die Schmelzpunkte bzw. Zersetzungspunkte der Osazone. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Osazon der	Schmelzpunkt	Zersetzungspunkt	$[\alpha]_D$ der frisch bereiteten Lösung	$[\alpha]_D$ der Lösung nach 18—21 Std.
l-Arabinose	166°	200°	+ 0,55	+ 0,3
d-Xylose	164°	167°	— 0,1	— 0,43
d-Altrose	178°	189°	— 0,4	— 0,29
d-Gulose	168°	180°	+ 0,07	+ 0,5
d-Galaktose	201°	202°	+ 0,73	+ 0,34
d-Glucose	208°	208°	— 0,62	— 0,35

Die optischen Bestimmungen wurden ausgeführt in Lösungen von 0,1 g in 5 cem eines Gemisches von Alkohol und Pyridin.

A. Monosaccharide.

1. Diosen (Bd. II, S. 265; Bd. VIII, S. 108).

Glykolaldehyd (Bd. II, S. 265; Bd. VIII, S. 108).

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Hefe zu Äthylenglykol reduziert; es gelang, dieses zu etwa 30% der Theorie durch Destillation im Vakuum rein darzustellen und durch Rückoxydation zu Glykolaldehyd zu identifizieren. Es wurden 10,1 g Glykolaldehyd zu einem lebhaft gärenden Ansatz von 250 g Rohrzucker, 250 g Oberhefe Rasse XII und 2500 cem Leitungswasser zugesetzt; durch Ergänzung des Zuckers, der Hefe und des Wassers wurde die Gärung 72 Stunden in Gang gehalten. Dann wurde filtriert, am 8-Kugelbirektificator eingeeengt und der Rückstand nach wiederholter Behandlung mit Alkohol im Vakuum von 10—11 mm destilliert. Der zwischen 90—100° übergehende Anteil betrug 3 g. 1 g davon wurde mit im ganzen 6 cem 15proz. H₂O₂ unter Zusatz eines Körnchens Ferrosulfat und einigen Tropfen verdünnter H₂SO₄ oxydiert und der gebildete Glykolaldehyd als p-Nitrophenylosazon nachgewiesen⁴⁾). Wirkt auf quergestreifte Muskeln contracturerregend⁶⁾.

¹⁾ Walter Norman Haworth, Journ. Soc. Chem. London **107**, 8—16 [1915].

²⁾ N. Kishner, Journ. russ. phys.-chem. Gesellschaft **46**, 1409 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 1111.

³⁾ P. A. Levene und F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **20**, 429 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 122.

⁴⁾ Carl Neuberg u. Erwin Schwenk, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1916**, 1—4; Chem. Centralbl. **1916**, I, 430.

⁵⁾ Carl Neuberg u. Erwin Schwenk, Biochem. Zeitschr. **71**, 114 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 910.

⁶⁾ G. Schwenker, Archiv f. d. ges. Physiol. **157**, 371—452 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 64.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Es wird ein Modell für die Entstehung der α -Glucose und des Inosits aus Glykolaldehyd gegeben und ein Bild von der Verkettung der letzteren mit Äpfelsäure bzw. Weinsäure behufs Bildung von Tricarbaldehydsäure, Citronensäure und Aconitsäure entworfen¹⁾.

2. Triosen (Bd. II, S. 267; Bd. VIII, S. 108).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Beim trockenen Erhitzen des Glycerinaldehyds und Dioxyaceton (etwa 2 g), gelang es, Anilinacetatpapier rötende Dämpfe zu entwickeln. — Furfurol als Farbstoffbildner kommt hier nicht in Frage²⁾.

d, l-Glycerinaldehyd (Bd. II, S. 268; Bd. VIII, S. 109).

Bildung: Glycerinaldehyd bildet sich höchstwahrscheinlich in guter Ausbeute bei der Oxydation von Glycerin mit verdünnter Salpetersäure bei Zimmertemperatur. Kilianis diesbezügliche Versuche sind noch nicht abgeschlossen³⁾.

Beim Abbau der Glucose im Körper wird Glycerinaldehyd nicht oder doch nur als unwesentliches Nebenprodukt gebildet⁴⁾.

Darstellung: Witzemann⁵⁾ verbesserte die Darstellung nach Wohl⁶⁾ wie folgt. Er verwendete dabei Acrolein, das nach Witzemann⁷⁾ hergestellt wird. — Man gibt das Acrolein in die mit Salzsäure gesättigte Lösung von absolutem Alkohol unter Eiskühlung. Die Behandlung von β -Chlorpropionaldehyddiäthylacetal mit Kalilauge wird unter Eiskühlung im Glas Kolben vorgenommen. — Nach Zusatz des gesamten Kaliumhydroxyds wird im Paraffinherd von 210—220° erhitzt und durch einen Dreikugelaufsatz destilliert. 68% der Theorie des Acroleindiäthylacetals vom Siedepunkt 123—125° werden erhalten. — Die Ausbeute ist von der Trockenheit des verwendeten Kaliumhydroxyds, welches so gepulvert ist, daß es durch ein 60-Maschensieb geht, abhängig. — Die Oxydation von Acroleindiäthylacetal zu Glycerinaldehyddiacetal mit Kaliumpermanganat bietet keinerlei Schwierigkeiten. — Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 52—53%. Die Hydrolyse des Glycerinaldehyddiacetals mit 0,1 n-Schwefelsäure wird wie folgt ausgeführt. Das Diacetal wird in der zehnfachen Menge $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure gelöst und eine Woche bei Zimmertemperatur stehengelassen. — Nach dieser Zeit werden 100 cem Flüssigkeit mit 6,3 g Eisessig und nach gelindem Erwärmen wird etwas überschüssiges, etwa 0,3 n-Bariumhydroxyd hinzugefügt. Die vollständig von Schwefelsäure und Barium getrennte Lösung wird bei 20 mm eingengt und in Alkohol gelöst, durch Versetzen mit Äther werden die letzten anorganischen Bestandteile ausgeschieden. — Nach dem Abdestillieren wird der verbleibende sirupartige Rückstand im Vakuumexsiccator stehen gelassen. Nach kurzer Zeit ist ein Teil auskrystallisiert, der durch Abfiltrieren und Waschen mit kaltem Alkohol gereinigt wird. Schmelzpunkt 132°. — Bessere Ausbeuten werden erhalten, wenn ziemlich konzentrierte alkoholische, über Tierkohle filtrierte Lösungen des Sirups eingepft werden. — Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle haben den Schmelzpunkt 142°. — Die aus Tierkohle gelösten geringen Mengen von Calciumphosphat, Calciumcarbonat usw. geben bessere Krystallisationsmöglichkeiten. — Eine weitere Grundbedingung für gute Krystallisation ist das völlige Fehlen von Wasser⁸⁾.

¹⁾ Heinrich Fincke, Biochem. Zeitschr. **61**, 157—164 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1891.

²⁾ Carl Neuberg, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1901**, 270; Chem. Centralbl. **1901**, I, 1017; Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1915**, 679—685; Chem. Centralbl. **1916**, I, 345.

³⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 456—472 [1921]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 1019.

⁴⁾ W. D. Sansum u. R. T. Woodyatt, Journ. of Biolog. Chem. **24**, 327—342 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 27.

⁵⁾ Edgar J. Witzemann, Journ. of Amer. Chem. Soc. **36**, 1908—1916 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 654.

⁶⁾ Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 596 [1893].

⁷⁾ Edgar J. Witzemann, Journ. of Amer. Chem. Soc. **36**, 1766 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 974.

⁸⁾ Edgar J. Witzemann, Journ. of Amer. Chem. Soc. **36**, 1908—1916 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 654.

100 g Glycerin und 10 g durch Alkohol ausgefälltes Ferrosulfat in 100 g Wasser, werden mit 784 ccm 5,89% Wasserstoffsuperoxydlösung (1,25 Mol.) oxydiert. Das Wasserstoffsuperoxyd wird wie folgt zugegeben: 45 ccm in der ersten Stunde (2—3 ccm mit einem Mal), 62 ccm in der zweiten, 70 ccm in der dritten, 85 ccm in der vierten, 100 ccm in der fünften und sechsten, 110 ccm in der siebenten, 120 ccm in der achten Stunde, der Rest in 40 Minuten²⁾. Das gesamte Wasserstoffsuperoxyd wird innerhalb eines Tages zugefügt. Die Temperatur wird auf 8—10° gehalten. — Nach 24 stündigem Stehen wird mit Calciumcarbonat neutralisiert und nach der Filtration unter vermindertem Druck (Badtemperatur 40—45°) zu einem Sirup eingengt, der mit der vier- bis fünffachen Menge absolutem Alkohol, der wenig Äther enthält, versetzt wird. — Nach der Filtration wird wieder unter vermindertem Druck eingengt. — Die Gesamtausbeute an Sirup beträgt 60—80 g. Das Produkt schmeckt süß, zuweilen sehr wenig herb oder bitter, infolge der Anwesenheit des Diäthylacetals des Glycerinaldehyds. Fehlingsche Lösung wird reduziert. — Die Glycerose geht beim Kochen mit Alkali in Acrose über. Schiffs Reagens gibt die charakteristische Aldehydfarbreaktion. Phenylhydrazin gibt Glycosazon vom Schmelzpunkt 130—131° und bildet Krystalle aus Benzol. Eine 1/4proz. Lösung gibt mit Phloroglucinlösung in Gegenwart von Spuren von schwefliger Säure einen flockigen Niederschlag. Zur Reinigung wird der Sirup in das Diacetal übergeführt, durch Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Lösung. Das Diacetal wird mittels 1/10 n-Schwefelsäure in den Aldehyd zurückverwandelt. Schmelzpunkt 142°. — Eine direkte Krystallisation des dl-Glycerinaldehyds aus dem durch Oxydation des Glycerins erhaltenen Sirup ist nicht möglich. Die Anwesenheit oder Abwesenheit von Glykolaldehyd und Dioxyaceton ist nicht erwiesen worden¹⁾.

Nachweis: Liefert mit Orcin je nach Art des Erhitzens außer grünen Färbungen auch violette bis bräunliche; die Lösung des Farbstoffes in Amylalkohol zeigt auch dann den typischen Streifen, der bis 30 Stunden beständig ist. Mit Phloroglucin erhält man in der gleichen Weise beim Erhitzen eine klare, rotbraune Lösung mit einem Absorptionsstreifen im Grün, der nach 24 Stunden noch ungeschwächt ist, aber viel schwächer als derjenige, der bei einer ebenso mit l-Arabinose angestellten Probe erhaltenen, prächtig himbeerfarbenen Lösung. — Mit Resorcin tritt die typische Reaktion nicht ein. Beim Kochen mit 12proz. Salzsäure erfolgt erst nach 3 Minuten mäßige Trübung, die Gelbfärbung von Amylalkohol, aber keinen Streifen, auch keine wesentliche Totalabsorption hervorbringt. — Mit festen Materialien in Eisessig und rauchender Salzsäure resultiert eine rötlichgelbe Flüssigkeit, die keinen Streifen, aber eine mäßig scharfe Totalabsorption in Grünblau aufweist. Mit Nitroprussidnatrium und Lauge, oder organischen Basen tritt keine Reaktion ein²⁾.

Verfahren zum Nachweise kleiner Mengen von Glycerinaldehyd³⁾ (siehe bei Dioxyaceton).

Physiologische Eigenschaften: Ist ein hochwirksamer Stoff bezüglich der Bildung von Harnstoff spaltendem Ferment durch Bakterien⁴⁾. Im Hefepreßsaft bildet sich aus Glycerinaldehyd bei der Vergärung Glycerin. Die Intensität der Glycerinbildung ist um so stärker, je schwächer die Gärkraft der angewendeten Hefe resp. des Hefesaftes ist. Die Ausbeute betrug 9,4—15% des Zusatzes⁵⁾. Da bei der Vergärung mit Hefepreß- resp. Macerationssaft unter Ausschluß von Milchsäurebakterien, Milchsäure als Nebenprodukt auftritt, und die Milchsäurebildung durch Zusatz von Glycerinaldehyd zur Gärflüssigkeit eine erhebliche Steigerung erfährt, so kann Glycerinaldehyd als Vorstufe der Milchsäure in Betracht kommen⁶⁾.

Glycerinaldehyd wird weder bei Zimmertemperatur, noch bei 25°, noch bei 37° innerhalb 9 Stunden mit Ober- oder Unterhefen vergoren⁷⁾.

¹⁾ Edgar J. Witzemann, Journ. of Amer. Chem. Soc. **36**, 2223—2234 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 783.

²⁾ Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **71**, 150 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 883; Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1901**, 270; **1915**, 679; Chem. Centralbl. **1901**, I, 1017; **1916**, I, 345.

³⁾ C. Neuberg, E. Färber, A. Levite u. E. Schwenk, Biochem. Zeitschr. **83**, 244—268 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 123.

⁴⁾ Martin Jacoby, Biochem. Zeitschr. **79**, 35—50 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 793.

⁵⁾ Max Oppenheimer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **89**, 63—77 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1018.

⁶⁾ Max Oppenheimer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **89**, 45—62 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1018.

⁷⁾ C. Neuberg, E. Färber, A. Levite u. E. Schwenk, Biochem. Zeitschr. **83**, 244—268 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 123.

Das Verhalten der Triosen gegen Hefe in Gegenwart von CaSO_4 wurde geprüft. Beim Glycerinaldehyd war in einwandfrei verlaufenen Versuchen eine Veränderung überhaupt nicht mit Sicherheit nachzuweisen¹⁾.

Wird bei der Durchströmung der durch Phlorrhizinvergiftung von Glykogen befreiten Hundeleber mit einer Verdünnung von Hundebutkörperchen mit Ringerscher Lösung der Flüssigkeit d, l-Glycerinaldehyd zugefügt, so wird die Bildung von d-Sorbose gewaltig gesteigert²⁾. Wirkt auf quergestreifte Muskeln nicht contracturerregend³⁾.

Wird von normalen Kaninchen und Meerschweinchen in Dosen von 1—2 g pro kg per os gegeben. 0,3—1 g pro kg subcutan gegeben vertragen. 5 g pro kg wirken beim Kaninchen toxisch, verursachen Harnverhaltung und Albuminurie. 6,8 g pro kg per os, 2,2—2,4 g pro kg subcutan töten ein Meerschweinchen.

Werden Hunde durch subcutane Dosen von 0,04 mg Adrenalin glykogenfrei gemacht, so ergibt die intravenöse Zufuhr von d-, l-Glycerinaldehyd unter Umständen eine Umwandlung des Aldehyds in Glucose⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bei der Blausäureanlagerung auf Glycerinaldehyd werden l-Threonsäure, daneben wohl die zugehörige d-Erythronsäure erhalten⁵⁾.

Derivate: Diacetylglycerinaldehyddimethylacetal⁵⁾ $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6$, Siedepunkt bei 4 mm Druck 128—129°. Spaltet hydrolytisch Acetal- und Acetylgruppen ab.

d- und l-Glycerinaldehyd (Bd. II, S. 270).

Darstellung: Aus d- und l-Glycerinaldehyddimethylacetal durch zweitägiges Stehenlassen mit 10facher Menge $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure und Entfernen der Säure mit Baryt und Kohlensäure. Die im Vakuum eingedampften Lösungen ergaben helle Sirupe, die aber nicht zur Kristallisation zu bringen waren⁶⁾.

Ausbeutenübersicht bei der Gewinnung des d- und l-Glycerinacetals aus Glycerin (nach Wohl und Momber⁵⁾):

1000 g Glycerin (= 1150 g 87 Proz.),
 435 g β -Chlorpropionaldehyddimethylacetal,
 225 g Acroleinacetal,
 272 g α -Chlor- β -oxy-propiondimethylacetal,
 167 g Epihydrindimethylacetal,
 134 g Aminomilchsäureacetal,
 133 g d-Menthyloxypropionacetalylharnstoff,
 78 g l-Menthyloxypropionacetalylharnstoff,
 34 g d-Aminoacetal,
 19,5 g l-Aminoacetal,
 14,5 g d-Glycerinacetal,
 8,5 g l-Glycerinacetal.

Physikalische und chemische Eigenschaften von d-Glycerinaldehyd. $[\alpha]_D = +13 - 14^\circ$ (nicht wie früher angegeben $+24^\circ$)⁷⁾.

Derivate: d- und l-Glycerinacetal⁵⁾ ⁶⁾, Darstellung aus d- und l-Aminomilchsäurealdehyddimethylacetal (1 Mol.) und $1\frac{1}{2}$ Mol. Natriumnitrit in etwa 30 ccm Wasser in Gegenwart von Essigsäure bei 0°. Das entwickelte Gas wird zweckmäßig gemessen. Die Lösung wird im Vakuum bei 35° so weit wie möglich eingedampft. Die zurückbleibende dicke Lösung wird

¹⁾ Gustav Embden, Ernst Schmitz u. Maria Wittenberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie 88, 210—245 [1913]; Chem. Centralbl. 1914, I, 559.

²⁾ G. Schwenker, Archiv f. d. ges. Physiol. 157, 371—452 [1914]; Chem. Centralbl. 1914, II, 64.

³⁾ W. D. Sansum u. R. T. Woodyatt, Journ. of Biolog. Chem. 24, 327—342 [1916]; Chem. Centralbl. 1917, I, 26.

⁴⁾ Carl Neuberg u. Elsa Reinfurth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 52, 1677 bis 1703 [1919]; Chem. Centralbl. 1919, III, 799.

⁵⁾ A. Wohl u. Fr. Momber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 50, 455—462 [1917]; Chem. Centralbl. 1917, I, 853.

⁶⁾ A. Wohl u. Fr. Momber, Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft 47, 3346—3358 [1914]; Chem. Centralbl. 1915, I, 249.

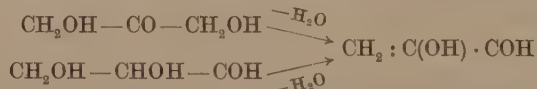
⁷⁾ H. J. Waterman, Chem. Weekblad 10, 718—730 [1913]; Chem. Centralbl. 1913, II, 1605.

mit Chloroform tüchtig durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit scheiden sich die Natriumsalze in fester Form aus und können leicht von der Chloroformlösung getrennt werden. Die Salzmasse wird mehrmals gründlich in einer Reibschale mit Chloroform verrieben und extrahiert. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung wird destilliert, bei 124—127° und 14 mm geht das d- oder l-Glycerinacetal über.

Dioxyaceton (Bd. II, S. 270; Bd. VIII, S. 109).

Bildung: Glycerin wird durch *Acetobacter melanogenum* Beijerinck in Dioxyaceton übergeführt¹⁾. Über die Umwandlung der Zucker in Dioxyaceton berichtet Carl Neuberg²⁾³⁾. Die Symbioten vermögen Glycerin unter Bildung eines wahren C₃-Zuckers, des Dioxyacetons zu oxydieren⁴⁾.

Nachweis: Mit Orcin in 1 proz. wässriger Lösung entsteht mit gleicher Menge rauchender Salzsäure Grünfärbung; wird vor dem Absetzen eines waschbaren Niederschlages mit Amylalkohol geschüttelt, so resultiert unter völliger Entfärbung der wässrigen Schicht ein grüner Auszug mit schwachem, aber typischem Streifen; bei etwa 1/2 Stunde langem Stehen wird der Auszug olivbraun, der Streifen schwächer⁵⁾. Wird das Reaktionsgemisch mindestens 3 Minuten erwärmt, so entsteht ein grünlichweißer Niederschlag, löslich in Amylalkohol mit schmutzig rotbrauner Farbe und Totalabsorption im Blau; nach längerem Stehen ist die Farbe des Auszuges tief dunkelblau, dann mit Absorptionsstreifen zwischen C und D. Mit den festen Substanzen in Eisessig tritt auf Zusatz von 3 Tropfen rauchender Salzsäure eine prächtig blau-grüne Lösung mit typischem Streifen ein, in etwa 1/4 Stunde verblassend. Mit Phloroglucin in wässriger Lösung entsteht eine violettstichige Lösung mit Streifen im Gelb, bei längerem Erwärmen ein Niederschlag der in frischem Zustande von Amylalkohol mit rotbrauner Farbe löslich ist; die Lösung hat Streifen im Gelb, etwas mehr nach Rot als bei l-Arabinose, noch nach 10 Stunden unverändert. In Eisessig entsteht eine schön kirsch- bis blaurote Lösung mit starkem Bande im Grün, das nach 24 Stunden unverändert ist. Mit Resorcin in wässriger Lösung entsteht schon bei Verwendung von 12 proz. Salzsäure ein gelbroter Farbstoff, der in Amylalkohol mit sehr intensiver granatroter bis himbeerfarbener Nuance löslich ist und gibt ein mindestens 24 Stunden beständiges, etwas unscharfes Band im Grünblau. — In Eisessig entsteht zunächst eine himbeerfarbene bis ziegelrote Lösung, dann ein ebensolcher Niederschlag, der sich gegen Amylalkohol, wie der vorhergehende Farbstoff verhält. — Einige Tropfen einer gesättigten Nitroprussidnatriumlösung zu 2 ccm einer 1 proz. Dioxyacetonlösung gegeben, dann mit Natronlauge versetzt, entsteht eine Braun- bis Gelbfärbung, auf Zusatz von Essigsäure erst oliv-, dann hellgrün. — Mit Piperidin oder Diäthylamin, statt Natronlauge wird das Gemisch etwas stärker gelb, und durch Essigsäure unspezifisch grünstichig blau⁶⁾. Verfahren zum Nachweis kleiner Mengen Dioxyaceton (oder Dioxyacetonphosphorsäure und im allgemeinen Triosen): Aus einem 100-ccm-Destillierkolben, der mit einem Tropftrichter versehen ist, werden 1,0 g Dioxyaceton mit der Mischung von 10 g Wasser + 2 g Schwefelsäure am absteigenden Kühler destilliert. Sobald 5 ccm übergetreten sind, werden durch den Tropftrichter 5 ccm Wasser nachgefüllt und diese Behandlung so lange fortgesetzt, bis einige Tropfen des Destillates mit essigsaurem Phenylhydrazin keine Trübung mehr ergaben. In der Regel muß man 75 ccm abdestillieren. Dabei darf im Kolben keine Kohlenabscheidung eintreten. Es bildet sich Methylglyoxal



Das gesamte Destillat wird mit einer Lösung von 3 ccm Phenylhydrazin in 3 ccm 50 proz. Essigsäure versetzt. Beim Umrühren entsteht sofort ein dicker, gelber Niederschlag, der nach

¹⁾ H. J. Waterman, Chem. Weekblad **10**, 718—730 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1605.

²⁾ Carl Neuberg, W. Oertel u. B. Rewald, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1915**, 607—616; Chem. Centralbl. **1916**, I, 93.

³⁾ Neuberg-Rewald, Biochem. Zeitschr. **71**, 144 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 882.

⁴⁾ Henri Bierry u. Paul Portier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **166**, 1055—1057 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 741.

⁵⁾ Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **71**, 150 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 883.

12stündigem Stehen abgesaugt, gewaschen und getrocknet wird. Ausbeute rund 34%. Man kann die Fällung auch mit p-Nitrophenylhydrazin vornehmen¹⁾.

Physiologische Eigenschaften: Hochwirksamer Stoff bezüglich der Bildung von Harnstoff spaltendem Ferment durch Bakterien²⁾. Dioxyaceton, das aus Glycerin durch die Symbioten gebildet wurde, kann nach vorhergehender Polymerisation zu einer Hexose unter geeigneten Umständen Acetylmethylcarbinol bilden³⁾.

Dioxyaceton wird weder bei Zimmertemperatur, noch bei 25° oder 37° innerhalb 9 Stunden mit Ober- oder Unterhefe vergoren¹⁾. Im Hefepreßsaft bildet sich aus Dioxyaceton bei der Vergärung Glycerin. Die Intensität der Glycerinbildung ist um so stärker, je schwächer die Gärkraft der angewandten Hefe resp. des Hefesaftes ist. Die Ausbeute betrug 11,7—19,2% des Zusatzes⁴⁾. Da bei der Vergärung mit Hefepreß-, resp. Macerationssaft unter Ausschluß von Milchsäurebakterien, Milchsäure als Nebenprodukt auftritt und die Milchsäurebildung nach Zusatz von Dioxyaceton zur Gärflüssigkeit eine erhebliche Steigerung erfährt, so kann Dioxyaceton als Vorstufe der Milchsäure in Betracht kommen⁵⁾.

Das Verhalten der Triosen gegen Hefe in Gegenwart von CaSO_4 wurde geprüft. Aus Dioxyaceton wurde zwar mehrfach Acetaldehyd erhalten, aber in keinem bestimmten Verhältnis zum gleichzeitig gebildeten Glycerin⁶⁾.

Wird bei der Durchströmung der durch Phlorrhizinvergiftung von Glykogen befreiten Hundeleber mit einer Verdünnung von Hundebutkörperchen mit Ringerscher Lösung der Flüssigkeit Dioxyaceton zugefügt, so wird die Bildung von d-Glucose gewaltig gesteigert⁷⁾. Wirkt auf quergestreifte Muskeln nicht contracturerregend⁸⁾.

An den phosphorvergifteten Hundelebern besteht eine Störung des Fettstoffwechsels. Die Hemmung des Fettabbaues bezieht sich nur auf die ersten Stadien. Zugeführte niedere Fettsäuren und Dioxyaceton vermögen die P-Leber in normaler Weise zu oxydieren. Eine Störung der oxydativen Zelleistung liegt nicht vor⁹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Während Methylglyoxal mit Formaldehyd und ammoniakalisches ZnO sehr rasch in die Zn-Verbindung des Methylimidazols übergeht, geht diese Bildung der Zn-Verbindung sehr langsam vor sich, wenn statt Methylglyoxal Dioxyaceton angewandt wird¹⁰⁾.

3. Tetrosen.

A. Aldosen.

1-Erythrose (Bd. II, S. 274).

Bildung: Aus 1-Arabonsäureamid mit Hilfe von Hypochlorit¹¹⁾. Die Reindarstellung der 1-Erythrose aus dem Benzylphenylhydrazon gelang nicht. Das Hydrazon

¹⁾ C. Neuberg, E. Färber, A. Levite u. E. Schwenk, *Biochem. Zeitschr.* **83**, 244—268 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1918**, I, 123.

²⁾ Martin Jacoby, *Biochem. Zeitschr.* **79**, 35—50 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 793.

³⁾ Paul Portier u. Henry Bierry, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **167**, 94—96 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 834.

⁴⁾ Max Oppenheimer, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **89**, 63—77 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 1018.

⁵⁾ Max Oppenheimer, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **89**, 45—62 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 1018.

⁶⁾ Carl Neuberg u. Elsa Reinfurth, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **52**, 1677 bis 1703 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1919**, III, 799.

⁷⁾ Gustav Embden, Ernst Schmitz u. Maria Wittenberg, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **88**, 210—245 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 559.

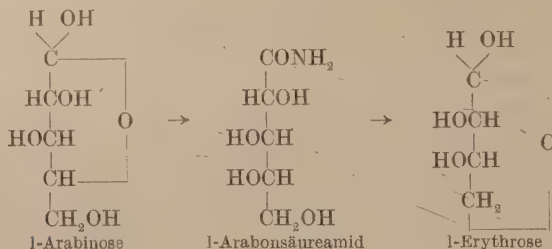
⁸⁾ G. Schwenker, *Archiv f. d. ges. Physiol.* **157**, 371—452 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 64.

⁹⁾ S. Isaac, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **100**, 1—33 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 402.

¹⁰⁾ B. J. Sjölema u. A. J. H. Kam, *Rec. trav. chim. Pays Bas* **36**, 180—193 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 310.

¹¹⁾ R. A. Weerman, *Rec. trav. chim. Pays Bas* **37**, 15—61 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 612.

hatte den Schmelzpunkt 105—106°. Die Bildung der l-Erythrose erfolgt nach folgendem Schema:



B. Ketosen.

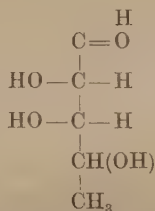
dl-Erythrulose (Bd. II, S. 276; Bd. VIII, S. 111).

Bildung: Erythrit wird durch *Acetobacter melanogenum* Beijerinck in Erythrulose übergeführt¹⁾.

Rhodeotetrose²⁾.

Mol.-Gewicht: 134,10.

Zusammensetzung: $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$.



Darstellung: Beim Erwärmen der Diacetamidverbindung mit 5proz. HCl auf dem Wasserbade. Wurde bisher nur in Lösung erhalten, die rechtsdrehend ist und in der Wärme Fehling'sche und ammoniakalische Silberlösung reduziert.

Derivate: Diacetamidverbindung der Rhodeotetrose $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$; aus dem Tetraacetyl-rhodeonsäurenitril in siedendem Alkohol, mittels einer Lösung von Ag_2O in sehr konzentriertem NH_3 . Nadeln, Schmelzpunkt 233° (Zers.); ziemlich löslich in Wasser; reduziert erst nach dem Kochen mit verdünnter HCl Fehling'sche Lösung.

p-Bromphenylosazon der Rhodeotetrose. Darstellung aus der wässrigen Lösung der Rhodeotetrose mittels essigsäurem p-Bromphenylhydrazin. Gelbe zellenartige Gebilde aus verdünntem Alkohol; Schmelzpunkt 143—144° (Zers.); leicht löslich in Alkohol und Benzol.

4. Pentosen (Bd. II, S. 279; Bd. VIII, S. 111).

Vorkommen: Der Gehalt der Milch an Pentosen ist nicht konstant und kann wenigstens, zum Teil in Form von Pentosanen, vegetabilischen Verunreinigungen zugeschrieben werden, zum Teil aus den pentosanreichen Fetten stammen. Eine Abstammung von Proteinen ist nicht anzunehmen, vielleicht aber von Albuminoiden von Mucincharakter³⁾.

Bildung: Bei der Hydrolyse des Kastanienholzes aus Südostfrankreich 19,06% der Trockensubstanz; aus Kastanienholz aus Südwestfrankreich 18,87%, aus Südtalien 18,32%, aus Corsika 15,28%, aus Quebrachholz aus Gran-Chaco 11,54%⁴⁾.

¹⁾ H. J. Waterman, Chem. Weekblad **10**, 718—730 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1605.

²⁾ Emil Votoček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 35—42 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 375.

³⁾ Otokar Laxa, Lait **1**, 118—121 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1328.

⁴⁾ Leopold Pollak, Collegium **1914**, 715; Chem. Centralbl. **1915**, I, 224; Collegium **1915**, 457—461; Chem. Centralbl. **1916**, I, 441.

Im Pankreas des Haies (*Squalus sucklii*) findet man ein β -Nucleoprotein, das bei der Hydrolyse eine Pentose gibt¹⁾.

Bildet sich in beträchtlicher Menge bei der Oxydation der Glucose mit Chloramin-T.²⁾

Nachweis: Im Harn: Die zum Nachweis von Pentosen benutzten Farbenreaktionen mit Orcin, Phloroglucin werden, bei Gegenwart von Salzsäure durch Skatol oder Indoxylfarbstoffe des Harnes beeinflusst³⁾.

Bestimmung: In Zuckergemischen, wo mehrere Kohlenhydrate vorhanden sind, beschreiben zur Bestimmung der Pentosen Wilson und Atkins⁴⁾ ein Verfahren⁵⁾. Die Bestimmung mit Fehlingscher Lösung nach Eynon und Lane⁶⁾ führen Baker und Hulton⁷⁾ ebenfalls aus. Dem nach Tollens abdestillierten Furfurol entsprechendes Kupferoxyd wird gewogen. Bei größeren Mengen Kupferoxyd ist aber eine Abweichung von 5% zu beobachten. Im Wein wurde von Schaffer und Arbenz⁸⁾ eine colorimetrische Methode ausgearbeitet, die auf die Farbstoffbildung der Pentosen in Gegenwart von Salzsäure mit Resorcin beruht⁹⁾. Pentosebestimmungen in Gerbmaterien mit besonderer Berücksichtigung von Quebracho und Mangroveextrakt⁹⁾.

Physiologische Eigenschaften: Werden durch *Bacillus acetoaethylicus* unter Acetonbildung vergoren¹⁰⁾. Bei der Vergärung der Pentosen in Gegenwart von Sulfiten ließ sich die Bildung von Acetaldehyd durch 3 Typen von Pentosevergärrern nachweisen: einen Organismus der *Coli-Aerogenes*-Gruppe, *Bac. acetoaethylicus* und *Lactobacillus pentoaceticus*. Die Menge des Aldehyds ist proportional derjenigen des Sulfits, wobei das Natriumsalz sich wirksamer als das Calciumsalz zeigte. Es wurde bis 0,157 g Aldehyd für 100 ccm Kultur mit 2% Kohlenhydrat erreicht¹¹⁾. Wird 200 g Zuckerrübenmelasse und 5–10 g Hefe pro Liter in Gegenwart von 1–2 g Arabinose oder Xylose bei 28–32° der alkoholischen Gärung unterworfen, so kann nach beendeter Gärung ein Verlust von 10–20% an Pentosen festgestellt werden. Wird der Flüssigkeit aber weiter pro Tag 5 g frische Hefe zugesetzt, so verschwinden sie in 3–4 Tagen völlig. Wenn man Lösungen von reiner Arabinose und Xylose verwendet, denen lediglich die für die Hefe notwendigen Nährstoffe zugesetzt worden sind, so spielen sich die gleichen Erscheinungen ab. Wird aber auf 100 g Zuckerrübenmelasse pro 1 l 50 g Hefe verwendet, so daß die alkalische Gärung in 24 Stunden abgelaufen ist, so findet man die gesamte Pentosemenge unverändert wieder¹²⁾.

Die Pentosespaltung gibt ein absolut charakteristisches und bei der Differenzierung der Typhus-Paratyphusbakterien vorteilhaft verwertbares, diagnostisches Merkmal¹³⁾. Zusammenfassende Wiedergabe der Forschungsergebnisse mit besonderer Berücksichtigung des ernährungsphysiologischen Standpunktes¹⁴⁾. Bezüglich der Verdaulichkeit war der prozentuale Verlust an freier Pentose von Roggenkeimlingen 12,98%¹⁵⁾. Der Verlust an Pentosen der Steinpilze

¹⁾ C. Berkeley, Journ. of Biolog. Chem. **45**, 263–275 [1921]; Cdem. Centralbl. **1921**, I, 742.

²⁾ H. Drysdale Dakin, Biochem. Journ. **11**, 79–95 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 799.

³⁾ Ed. Justin-Mueller, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **23**, 317 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 494.

⁴⁾ Edith Gertrude Wilson u. William Ringrose Gelton Atkins, Biochem. Journ. **10**, 504–521 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 132.

⁵⁾ Davis, Journ. Soc. Chem. Ind. **35**, 201 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1196.

⁶⁾ Eynon u. Lane, The Analyst **37**, 41 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1055.

⁷⁾ Julian L. Baker u. H. F. E. Hulton, The Analyst **41**, 294–297 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 133.

⁸⁾ Schaffer u. E. Arbenz, Mitt. d. Lebensmittelunters. u. Hygiene **5**, 161 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 512.

⁹⁾ J. L. van Gijnu. H. van der Waerden, Collegium **1913**, 639; Chem. Centralbl. **1914**, I, 704.

¹⁰⁾ John H. Northrop, Lauren H. Ashe u. James K. Semoi, Journ. of Biolog. Chem. **39**, 1 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 695.

¹¹⁾ W. H. Peterson u. E. B. Fred, Journ. of Biolog. Chem. **44**, 29–46 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 97.

¹²⁾ H. Pellet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **163**, 274–276 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1122.

¹³⁾ Wilhelm Stern, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. I. Abt. **82**, 49–56 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 105.

¹⁴⁾ F. W. Basch, Münch. med. Wochenschr. **64**, 105–109 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 519.

¹⁵⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1916**, 123–131; Chem. Centralbl. **1919**, I, 44.

bei der Verfütterung an Hunde war 70,43%, an Pentosen in der Zellmembran 100%¹⁾. Der Verlust an Gesamtpentosen bei der Verfütterung der Haselnußkerne an Hunde betrug 11,32%, an Pentosan der Zellmembran 13,41%. — Die Pentosane der Haselnußkerne sind in weitgehendem Maße verdaulich²⁾. Der Verlust an Pentosen insgesamt bei der Verdauung des Spinats durch Hunde war 52,95%, an Pentosen in der Zellmembran 31,63%³⁾. Der Verlust an Pentosen überhaupt bei der Verfütterung der gelben Rübe an Hunde war 54,07%, an Pentosen in der Zellmembran 36,7%⁴⁾.

Weiteres über die Ausnutzung der Pentosane und Pentosen siehe die Arbeit von Rubner⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Furfurolbildung aus Pentosen wurde untersucht in Gegenwart von Salzsäure und Schwefelsäure. Kremann und Klein⁶⁾ fanden, daß ein die Bildung beschleunigender und ein die Bildung hemmender Katalysator nach Umständen sich bilden, die näher aber noch unbekannt sind.

A. Aldosen.

l-Arabinose (Bd. II, S. 279; Bd. VIII, S. 112).

Konstitutionsbeweis durch die Beeinflussung der Leitfähigkeit der Borsäurelösung⁷⁾.

Vorkommen: Klason⁸⁾ bestimmte in den Sulfitlaugen, nach Entfernung des lignosulfonsauren Calciums mit α -Naphthylaminsulfat, den Gehalt an Arabinose als p-Bromphenylhydrazon zu 4,3%. Die Kerne der Pekannuß (*Carya olivaeformis*) enthalten 14,82% Arabinose⁹⁾.

Bildung: Nachgewiesen bei der Hydrolyse der Pektine¹⁰⁾. Bei der Hydrolyse der Gerstenspelze¹¹⁾. Bildetsich bei der Hydrolyse von Hemicellulosen aus Wurzeln verschiedener Pflanzen¹²⁾. Aus 50 g *Mycobacterium lacticola* konnte 0,1 g, aus 45 g *Dyphtheriebacillen* 0,1 g Arabinosebenzoylphenylhydrazon isoliert werden¹³⁾.

Bei der Hydrolyse der Saponine (Polysciassaponine, krystallinisches α -Hederin, Guajac- und Saponariasaponine, Senegin, Digitonin und Araliasaponine) entstehen nur l-Arabinose und Rhamnose, für deren Darstellung die Efeublätter benutzt werden können. — Die „Hederosen“ der früheren Untersucher ist l-Arabinose¹⁴⁾. Bei der Hydrolyse des aus den Samen von *Bassia longifolia* gewonnenen Movrin genannten Saponin entstehen neben Sapogenin äquimole-

¹⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1915**, 286—294; Chem. Centralbl. **1916**, II, 940.

²⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1915**, 272—280; Chem. Centralbl. **1916**, II, 940.

³⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1915**, 257—264; Chem. Centralbl. **1916**, II, 939.

⁴⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., phys. Abt. **1915**, 265—271; Chem. Centralbl. **1916**, II, 939.

⁵⁾ Max Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol. phys., Abt. **1916**, 339—350; Chem. Centralbl. **1919**, II, 18.

⁶⁾ Rob. Kremann u. Hermann Klein, Monatshefte f. Chemie **38**, 63—75 [1917]; Chem. Wochenschr. **1917**, I, 1102.

⁷⁾ J. Böeseken u. H. Couvert, Rec. trav. chim. Pays-Bas **40**, 354—380 [1921]; Chem. Centralblatt **1921**, III, 1075.

⁸⁾ Peter Klason, Svensk Papper-Tidning Nr. 14; Papierfabr. **15**, 641—644 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 894.

⁹⁾ W. G. Friedmann, Journ. of Amer. Chem. Soc. **42**, 2286—2288 [1920]; Chem. Centralbl. **I**, 373.

¹⁰⁾ Th. v. Fellenberg, Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hygiene **5**, 225—256 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 942.

¹¹⁾ Eduard Kunz, Biochem. Zeitschr. **74**, 312—339 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 96.

¹²⁾ Anton Stieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **86**, 270—282 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1231.

¹³⁾ Sakae Tamura, Zeitschr. f. physiol. Chemie **89**, 304—311 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1102.

¹⁴⁾ A. W. van der Haar, Biochem. Centralbl. **76**, 335—349 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 911; Archiv d. Pharmazie **251**, 632 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 335.

kulare Mengen l-Arabinose und Fructose¹⁾. Bei der Spaltung von Sapindussaponin 45,7%²⁾.

Entsteht aus l-Mannonsäureamid beim Abbau mit Natriumhypochlorit³⁾.

Nachweis. Die üblichen Verfahren zur Untersuchung und Reinheitskriterien werden mitgeteilt⁴⁾.

Physiologische Eigenschaften: Eine 0,2proz. Arabinoselösung ergab nach 4 Wochen eine Bakterienvegetation. In Gegenwart von Mineralsalzen und etwas freier Phosphorsäure wuchs in der Arabinoselösung nach erfolgter Infektion mit reiner Bierhefe eine Vegetation des Pilzes⁵⁾. Ist ein mäßig wirksamer Stoff bezüglich der Bildung von Harnstoff spaltendem Ferment durch Bakterien⁶⁾.

Die Aufzucht von Hefe bei Luftzutritt unter Anwendung von Harnstoff als Stickstoffquelle wurde durch Vermehrung der Trockensubstanz begünstigt; eine weitere Erhöhung kann durch Zusatz von Arabinose neben Traubenzucker erzielt werden; doch begünstigt Arabinose auch das Wachstum gewisser Bakterien⁷⁾. Dient als Kohlenstoffquelle für *Aspergillus niger* bei der Stärkebildung⁸⁾.

Wurden dem kohlenhydratfreien Erhaltungsfutter von Hunden verschiedene Mengen l-Arabinose zugefügt, so zeigte sich, daß selbst 15 g Arabinose den respiratorischen Quotienten nicht erhöhen, nur 30 g zeigen einen geringen Einfluß. Die Hälfte wurde im Harn unverändert ausgeschieden; im Kot war nichts zu finden. Die absolute Größe des Sauerstoffverbrauches wird stark herabgesetzt. Der Energieumsatz wird durch Arabinosefütterung beim nüchternen Tier etwas unter den Nüchternwert herabgesetzt; noch ausgesprochener beim gefütterten und verdauenden Tier. Beim Pflanzenfresser wird die Arabinose in viel geringerem Maße im Harn ausgeschieden, als beim Hunde. Vielleicht wird die Arabinose durch die Bakterien im Pansen vergoren⁹⁾. Ist ohne Wirkung auf die Milchsäurebildung im Blute¹⁰⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Drehungsvermögen der zwei Formen der l-Arabinose zeigt folgende Zusammenstellung¹¹⁾:

	α -Form	Gleichgew.	β -Form	Molekulare Dreh.-Differenz berechnet
$[\alpha]_D$ in Wasser	— 54°	— 105°	— 175°	+ 18100

Durch Zugabe von Ammoniummolybdat fällt $[\alpha]_D$ von + 105° auf + 84,9°¹²⁾. Liefert mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung l-Arabinonsäure, l-Erythrönsäure und l-Glycerinsäure¹³⁾. Bei der Oxydation mit Luft in Gegenwart von Alkali entstehen aus 50 g Zucker 15,35 g Ameisensäure, 3,7313 g glykolsaures Calcium, 14,12 g l-Erythrönsäure- γ -laktone, 0,68 g d-Threonsäure als Phenylhydrazid, 0,33 g l-Glycerinsäure als Chininsalz isoliert und 0,44 g d-Glycerinsäure als Calciumsalz isoliert¹⁴⁾. Bei der Oxydation mit Kupferhydroxyd entstehen aus 100 g l-Arabinose 2,92 g Glykolsäure, 1,38 g Oxalsäure, 2,63 g l-Arabinonsäure- γ -lactone¹⁵⁾.

l-Arabinose wird durch Salpetersäure von D = 1,2 bei gewöhnlicher Temperatur zu l-Arabinonsäure oxydiert (s. d.)¹⁵⁾.

¹⁾ L. Spiegel, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **28**, 100—126 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 1031.

²⁾ F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, D.R.P. 267 815 vom 26. Juni 1911 [1. Dezember 1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 200.

³⁾ R. A. Weerman, Rev. trav. chim. Pays-Bas **37**, 16—51 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 612.

⁴⁾ Carl Pfanstiehl u. Robert S. Black, Journ. of industr. a. engin. chem. **13**, 685—687 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1030.

⁵⁾ Th. Bokorny, Allgem. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **56**, 1645—1647 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 895.

⁶⁾ Martin Jacoby, Biochem. Zeitschr. **79**, 35—50 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 793.

⁷⁾ Th. Bokorny, Biochem. Zeitschr. **83**, 133—164 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 122.

⁸⁾ Friedrich Boas, Biochem. Zeitschr. **86**, 110—124 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 848.

⁹⁾ P. Schirokich, Biochem. Zeitschr. **55**, 370—392 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1814.

¹⁰⁾ W. Griesbach, u. S. Oppenheimer, Biochem. Zeitschr. **55**, 323—334 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1603.

¹¹⁾ C. S. Hudson u. E. Yanovsky, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1013—1038 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 601.

¹²⁾ G. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **172**, 1363 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 821.

¹³⁾ J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **403**, 204 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1494.

¹⁴⁾ J. U. Nef, Oscar F. Hedenburg u. J. W. E. Glattfeld, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1638 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 11.

¹⁵⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 456—472 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 1019.

Ist gegen wässrige ClO_2 beständig¹⁾. Reagiert mit Diphenylmethandimethyldihydrazin²⁾. Arabinose gibt bei der Huminbildung dasselbe Humin, wie Furfurol³⁾.

Gärung: Wird durch die Typhusbacillen nicht zersetzt. — Die Paratyphus B-Bacillen spalten Arabinose unter Gasbildung⁴⁾. Spaltvermögen von Typhusbacillen gegen Arabinose⁵⁾. Drusenstreptokokkus spaltet Arabinose nicht⁶⁾.

Durch *Bacillus phenologenes* in Peptonwasser werden aus Arabinose Säuren gebildet⁷⁾. Wird durch *Lactobacillus pentoaceticus* in 2proz. Lösung in weniger als 14 Tagen vollständig zerlegt unter Bildung von mehr als 20% eines Gemisches von Essigsäure und Milchsäure⁸⁾. Die Symbioten der Vögel und Säugetiere bewirken die Umwandlung von Arabinose in geeigneten Nährmitteln, wobei u. a. Acetylmethylcarbinol $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ zuweilen auch 2,3-Butylenglykol gebildet wird⁹⁾. Wird durch *Bacterium mannitolpoeum* stark vergoren, gar nicht durch *Bact. Gayoni*, *Bact. intermedium* und *Bact. gracile*¹⁰⁾.

Derivate: l-Arabinose-d-amylycerapital¹¹⁾¹²⁾. 1 g l-Arabinose wird in 1,5 ccm konzentrierter HCl aufgelöst, 1,4 g d-Amylycerapital zugefügt und bei 30—35° geschüttelt. Nach 3 Stunden wird durch Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Lange flache Nadeln, Schmelzp. 114—116°. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes muß die Substanz im Röhrchen fest zusammengepreßt werden. 100 Teile 96proz. Alkohol lösen 4,1 Teile Mercapital.

l-Arabinose-isoamylycerapital¹²⁾. Schmelzp. 121—124° (aus verdünntem Alkohol).

α -Tetraacetyl-l-arabinose¹³⁾. Die direkte Acetylierung führt zu 22% des nahezu reinen Produktes. Schmelzpunkt 97° (korr.); $[\alpha]_D = +42,9^\circ$ in Chloroform, geht beim Erwärmen in Essigsäureanhydridlösung mit etwas Zinkchlorid in die β -Form über.

β -Tetraacetyl-l-arabinose¹³⁾, aus der α -Form durch Kochen mit etwas Zinkchlorid in Essigsäureanhydridlösung. Schmelzpunkt 86° (korr.); $[\alpha]_D = +147,2^\circ$ in Chloroform.

Acetochlor-l-arabinose¹⁴⁾. Durch Einwirkung von 4 Mol. Acetylchlorid auf 1 Mol. wasserfreier, gepulverter Arabinose. Krystallinisch.

Bromacetyl-l-arabinose; l-Acetobromarabinose¹⁵⁾ wird mit Hilfe einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoffsäure in Essigsäureanhydrid hergestellt. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 8 g aus 25 g Arabinose. Mit Silberacetat geht sie in Tetraacetyl-arabinose über.

Tetrapalmityl-l-arabinose¹⁵⁾ $\text{C}_{55}\text{H}_{106}\text{O}_5(\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{CO})_4$. — l-Arabinose in Chloroform suspendiert, wird mit Palmitylchlorid und Chinolin bei 50° geschüttelt. Weißes, amorphes Pulver aus Alkohol+Äther. — Schmelzpunkt 69,5°. — Leicht löslich in Chloroform und Benzol. ziemlich löslich in Äther, Aceton, schwer löslich in Alkohol und Essigäther. $[\alpha]_D^{19} = +4,24^\circ$.

¹⁾ Erich Schmidt u. Erich Graumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1860—1873 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1473.

²⁾ J. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 42—43 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 376.

³⁾ K. G. Jonas, Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 289—291 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 954.

⁴⁾ Wilhelm Stern, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **82**, 49—56 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 105.

⁵⁾ Oscar Teague u. Kan-Ichiro Morishima, Journ. of infectious diseases **26**, 52 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 556.

⁶⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **76**, 111—117 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

⁷⁾ Albert Berthelot, Annales de l'Inst. Pasteur **32**, 17—36 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 130.

⁸⁾ E. B. Fred, W. H. Peterson u. Andrey Davenport, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 175 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 670.

⁹⁾ Paul Portier u. Henri Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **167**, 94—96 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 834.

¹⁰⁾ H. Müller-Thurgau u. A. Osterwalder, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt. **48**, 1 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 224.

¹¹⁾ C. Neuberg u. Federer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 866 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 813.

¹²⁾ E. Votoček u. V. Veselý, Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen **40**, 207 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 602; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1515 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2093.

¹³⁾ C. S. Hudson u. J. K. Dale, Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, 992—997 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 708.

¹⁴⁾ Hugh Ryan, Proceeding of the Dublin Society **9**, 508; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1927; Hugh Ryan u. George Ebrill, Proc. royal irish. acad., Sect. B **24**, 379 [1903]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1927.

¹⁵⁾ Sven Odén, Arkiv för Kemi, Mineral. och Geology **7**, 16 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 256.

α - und β -Tetra-*p*-brombenzoyl-*l*-arabinose¹⁾ $C_5H_6O_5(Br \cdot C_6H_4 \cdot CO)_4$ *l*-Arabinose wird in Chloroform suspendiert, mit *p*-Brombenzoylchlorid und Chinolin 4 Tage lang bei 60° geschüttelt. Aus dem Reaktionsprodukt wird durch Lösen in heißem Alkohol und fraktioniertes Abkühlen der β -Körper mit Schmelzpunkt etwa 125° und $[\alpha]_D^{20} = +228^\circ$. — Die α -Verbindung besitzt den Schmelzpunkt etwa 210° und $[\alpha]_D^{20} = +383^\circ$ und ist wenig löslich in Alkohol. — Beide Körper sind amorph, farblos und leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton.

Dimethylarabinose $C_7H_{14}O_5$. Entsteht beim Kochen von Hexamethylglucoarabinosid mit 5 proz. wässriger Salzsäure in 30 Minuten. — Destilliert schwer. — Glasige Masse; sehr leicht löslich in Wasser und vielen organischen Flüssigkeiten außer Petroläther. $[\alpha]_D^{20} = +57.7^\circ$ (c etwa 5 m Wasser); reduziert leicht Fehlingsche Lösung, gibt keine krystallinische Derivate²⁾.

β -Dechloroarabinochloralose³⁾ $C_7H_{10}O_5Cl_2$. — Darstellung wie die analoge Glucoseverbindung, siehe dort. — Krystalle, Schmelzpunkt 88–89°. — Kann unter vermindertem Druck destilliert werden. — 100 Teile Wasser von 15° lösen 15,076 Teile; löslicher in warmem Wasser, Alkohol und Äther. $[\alpha]_D^{15} = -19,72$. — **Dibenzoylverbindung**, Schmelzpunkt 90,5°. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht in geringer Menge **β -Dechloroarabinochloral-säure** $C_7H_8O_6Cl_2$. Krystalle aus heißem Wasser, Schmelzpunkt 215°, wenig löslich in kaltem Wasser. — Als Nebenprodukt scheint Trioxylglutarsäure zu entstehen.

***l*-Arabinose-*m*-tolylhydrazon**⁴⁾ $C_{12}H_{18}O_4N_2$. Farblose, prismatische Nadelchen aus siedendem Wasser. Schmelzpunkt 156–157°. Leicht löslich in Alkohol und warmen Wasser.

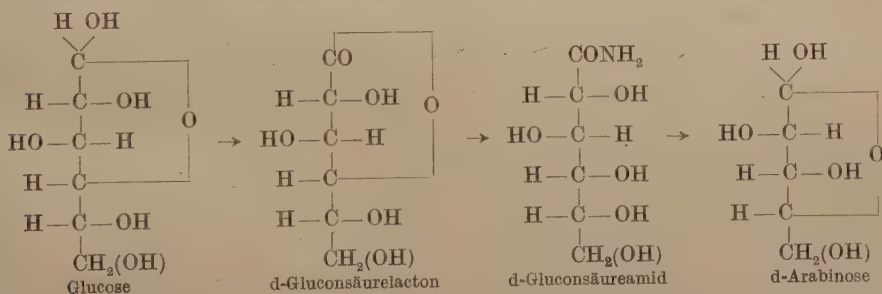
***l*-Arabinose-*p*-tolylhydrazon**⁵⁾ $C_{12}H_{18}O_4N_2$. Erhalten aus gleichen Teilen *l*-Arabinose beim Erhitzen mit *p*-Tolylhydrazon und 20 Teilen Alkohol. Farblose Krystalle aus Alkohol; sehr wenig löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, etwas mehr in Aceton; gut löslich in heißem Alkohol und Methylalkohol; leicht löslich in heißem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Pyridin und Essigsäure; Schmelzpunkt 160°.

***l*-Arabinosephenylosazon**. Schmelzpunkt 160°. $[\alpha]_D$ unmittelbar nach der Auflösung: +1,10°, nach 6 Stunden +0,80° (0,2 g in 10 ccm Pyridinalkohol⁶⁾).

Schmelzpunkt 166°, Zersetzungspunkt 200°. $[\alpha]_D$ der frisch bereiteten Lösung: +0,55°; $[\alpha]_D$ nach 18–24 Stunden +0,3° (0,1 g in 5 ccm eines Gemisches aus Alkohol und Pyridin gelöst⁷⁾).

d-Arabinose (Bd. II, S. 289; Bd. VIII, S. 114).

Bildung: Durch Behandlung der wässrigen Lösung von d-Gluconsäureamid mit Natriumhypochlorit. Die beste Ausbeute wird erhalten beim Lösen von 1 Mol. Amid, mit 1 Mol. NaOCl und 1 Mol. NaOH. Dabei vollzieht sich folgender Vorgang⁸⁾.



¹⁾ Sven Odén, Arkiv för Kemi, Mineral. och Geology **7**, 16 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 254.

²⁾ James Colquhoun Irvine u. James Scott Dick, Journ. Chem. Soc. **115**, 593 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 158.

³⁾ M. Hanriot u. André King, Ann. de Chim. [9] **12**, 129–750 [1919].

⁴⁾ A. W. van der Haar, Rev. trav. chim. Pays-Bas **39**, 191–193 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 831.

⁵⁾ A. W. van der Haar, Rec. trav. chim. Pays-Bas **36**, 346–351 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 602.

⁶⁾ Ernst Zerner u. Rudolfine Waltuch, Monatshefte f. Chemie **35**, 1025 [1915].

⁷⁾ P. A. Levene u. F. O. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **20**, 429–431 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 122.

⁸⁾ R. A. Weerman, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**, 16–51 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 612.

Physiologische Eigenschaften: *Bacterium acetaceticum* bildet aus 2proz. d-Arabinoselösung unter Zusatz von 1% Pepton und 2% CaCO_3 zur Bindung entstehender Ameisensäure 6–7% Aceton und 12–16% Alkohol¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Scheidet kein o-Tolylhydrazon ab²⁾. Die β -d-Arabinose ist rhombisch anscheinend prismatisch, wahrscheinlich bisphenoidal. $a : b : c = 1,497 : 1 : 0,738$. Refraktionsindices: $\alpha = 1,555$, $\beta = 1,573$, $\gamma = 1,577$; $\gamma - \alpha = 0,022$ ³⁾.

Derivate. d-Arabinose-d-amylycerapital⁴⁾. Darstellung wie bei l-Form; Perlmutterglänzende Schuppen; Schmelzpunkt 118–120°; 100 Teile 96proz. Alkohol lösen 20 Teile Mercapital.

d-Arabinose-isoamylycerapital⁴⁾. Schmelzpunkt 121–124° (aus verdünntem Alkohol).

d, l-Arabinose (Bd. II, S. 291).

Vorkommen: Im Harn bei Pentosurie⁵⁾.

Derivate: d, l-Arabinose-isoamylycerapital⁶⁾: Schmelzpunkt 113–115° (Krystalle aus verdünntem Alkohol).

l-Xylose (Bd. II, S. 292; Bd. VIII, S. 114).

Konstitutionsbeweis durch die Beeinflussung der Leitfähigkeit der Borsäurelösung⁷⁾.

Vorkommen: In der Sulfitablaue des Fichtenholzes 0,69–0,71%, d. h. 3,11–3,19% des Holzgewichtes⁸⁾.

Bildung: Alginsäure liefert bei der Hydrolyse mittels Salzsäure einen Zucker von den Eigenschaften der l-Xylose⁹⁾.

Darstellung: Aus Baumwollsamenhüllen¹⁰⁾. Die Baumwollsamenhüllen enthalten 8–12% Xylose, deshalb eignen sie sich besonders gut zur Darstellung derselben. — 1 kg Ausgangsmaterial wird mit 2proz. Ammoniaklösung übergossen, über Nacht stehen gelassen, dann mit heißem Wasser ausgewaschen und 2 Stunden mit 8 l 7proz. Schwefelsäure unter Rückfluß gekocht, die Lösung durch ein Käsetuch auf der Saugpumpe filtriert, mit reinem Calciumhydroxyd genau neutralisiert, wobei die Flüssigkeit niemals alkalisch werden darf. — Bei Annäherung an den Neutralisationspunkt wird die vorher rötliche Lösung grünlich. Das Filtrat wird mit 5 cem sirupöser Phosphorsäure eben angesäuert und mit 10–15 g Entfärbungskohle einige Minuten, gewöhnlich unter Durchleiten eines Luftstromes geschüttelt, filtriert, auf etwa $\frac{1}{4}$ l eingengt, und nochmals mit Entfärbungskohle behandelt. — Aus dem Filtrat wird durch das doppelte Volumen 95proz. Alkohol der Gips ausgefällt, dann unter vermindertem Druck bis zu einem sehr dicken Sirup (90–95% Trockensubstanz) eingengt. — Dieser wird mit 95proz. Alkohol nahezu gesättigt, zweckmäßig unter Erhitzen auf dem Wasserbad, dann abgekühlt, wobei, wenn genügend Alkohol zugegen war (50–75 cem) Trennung in zwei Schichten eintritt. In dem Maße, als die Krystallisation fortschreitet, kann mehr Alkohol zugefügt werden, damit

¹⁾ John H. Northrop, Lauren H. Ashe u. R. R. Morgan, Journ. of industr. a. engin. chem. **11**, 723–727 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 718.

²⁾ A. K. van der Haar, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**, 108–110 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 706.

³⁾ Edgar T. Wherry, Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, 1852 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 819.

⁴⁾ E. Votoček u. V. Veselý, Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen **40**, 207 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 602; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1515 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2093.

⁵⁾ S. J. Cammidge u. H. A. H. Howard, Brit. med. journ. [II], 777–779 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 193; Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **56**, 495–507 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 52.

⁶⁾ E. Votoček u. V. Veselý, Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen **40**, 207–211 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 602; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1515 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2093.

⁷⁾ J. Böeseken und H. Couvert: Rec. trav. chim. Pays-Bas. **40**, 354–380 [1920]; Chemische Zentralblatt **1921**, III, 1075.

⁸⁾ Erik Hägglund, Biochem. Zeitschr. **70**, 416 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 747.

⁹⁾ D. R. Hoagland u. L. L. Lieb, Journ. of Biolog. Chem. **23**, 287–297 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 299.

¹⁰⁾ C. J. Hudson und T. S. Harding, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1038–1040 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 601.

die Masse nicht zu fest wird, jedoch unter Vermeidung eines Niederschlages. — Aus Maiskolben¹⁾: 2 kg zerkleinerte Maiskolben werden $1\frac{1}{2}$ Stunden mit 10 l 1proz. NaOH-Lösung ausgekocht. Die abgepressten Kolben werden mehrfach mit heißem Wasser gewaschen. Durch 4—5 maliges Pressen und Waschen erhält man die Kolben frei von alkalischem Extrakt. Der Rückstand wird 2 Stunden mit 8—10 l kochender 4proz. (Vol.) H_2SO_4 erhitzt. Die erhaltene strohgelbe Lösung wird unter gelindem Erwärmen mit $BaCO_3$ versetzt, bis die Lösung gegen Kongorot neutral reagiert. Der Niederschlag wird mittels eines Büchnerschen Filters abfiltriert. Die hellgelbe Flüssigkeit, mit der die Waschwässer vereinigt sind, wird mit wenigen Tropfen Phosphorsäure angesäuert, nahezu zum Kochen erhitzt und mit Tierkohle gereinigt. Man dampft dann im Vakuum zu einem hellgelben Sirup ein. Die Xylose krystallisiert beim Zusatz des halben Volumens Essigsäure und tüchtigem Rühren sofort aus. Die erhaltenen Krystalle werden mit Essigsäure und absolutem Alkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 8—10%. Um eine völlige Reinigung zu erzielen, werden die Krystalle in warmem destilliertem Wasser gelöst und in das vierfache Volumen 95proz. Alkohol gegossen. Es wird von Spuren mineralischer Bestandteile filtriert und zu einem 80proz. Sirup im Vakuum eingengt. Man verrührt zur Krystallisation mit 95proz. Alkohol; wäscht die Krystalle mit 95proz. Alkohol und absolutem Alkohol und trocknet 3—4 Stunden bei Temperaturen nicht über 50°.

Nachweis: Die üblichen Verfahren zur Untersuchung und die Reinheitskriterien²⁾.

Physiologische Eigenschaften: Vermag der Hefe als Kohlenstoffnahrung zu dienen³⁾. Vom Kaninchen wird die Xylose am besten verdaut, beträchtlich weniger von Hund und Katze. Der Mensch steht annähernd zwischen beiden⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Monoklin, anscheinend prismatisch, wahrscheinlich phenoidisch. $a : b : c = 1,655 : 1 : 1,776$, $\beta = 62^\circ 55'$ oder $117^\circ 05'$. — Die Refraktionsindizes für D sind $\alpha = 1,517$, $\beta = 1,544$, $\gamma = 1,546$, $\gamma - \alpha = 0,029$ ⁵⁾. Säuredissoziationskonstante: $7,2 \cdot 10^{-13}$ ⁶⁾.

Spezif. Drehung in Wasser	α -Form +92,0	Gleichgewicht +19,0	β -Form —20	Molekulare Dreh.-Differenz berechnet +16800 ⁷⁾
------------------------------	-------------------------	------------------------	----------------------	---

Die heiß bereitete Lösung von 1 g des Zuckers wurde nach dem Erkalten mit steigenden Mengen Ammonmolybdat versetzt; Gesamtvolumen 30 cem. Temperatur 12°. Zunahme von $[\alpha]_D = +19,2^\circ$ auf $+33,5^\circ$ ⁸⁾.

Gibt beim Kochen mit Wasser unter Druck beträchtliche Mengen Furfurol, die sich bei Zusatz kleiner Mengen Essigsäure oder Ameisensäure fast um das Dreifache steigert⁹⁾. Liefert mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung höchstwahrscheinlich ein Gemisch von d-Lyxon, l-Xylon, l-Threon, d, l-Glycerin und Glykolsäure nebst Spuren von d-Erythron und Oxalsäure¹⁰⁾. Ist gegen wässrige ClO_2 beständig¹¹⁾. Bei der Oxydation mit Luft in Gegenwart von Alkali entsteht Ameisensäure, l-Threonsäure, d-Erythronsäure- γ -laktone, Glykolsäure und l-Glycerinsäure, in Gegenwart von Kupferhydroxyd entsteht l-Xylonsäure- γ -lactone, d-Lyxonsäure- γ -lactone, Glykolsäure und Oxalsäure¹²⁾. l-Xylose geht bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure

¹⁾ K. P. Monroe, Journ. of Amer. Chem. Soc. **41**, 1002—1003 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 704.

²⁾ Carl Pfanstiehl und Robert S. Black, Journ. of industr. a. engin. chem. **13**, 685—687 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1030.

³⁾ Th. Bokorny, Allgem. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **56**, 1645—1647 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 895.

⁴⁾ E. W. Roekwood u. K. G. Khorozyan, Journ. of Biol. Chem. **46**, 553 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 425.

⁵⁾ Edgar T. Wherry, Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, 1852 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 819.

⁶⁾ Leonor Michaelis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 3683—3693 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 345.

⁷⁾ C. S. Hudson u. E. Yanovsky, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1013—1038 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 601.

⁸⁾ G. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **172**, 1363 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 821.

⁹⁾ Emil Heuser, Zeitschr. f. angew. Chemie **27**, 654—655 [1915].

¹⁰⁾ J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **403**, 204 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1494.

¹¹⁾ Erich Schmidt und Erich Graumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1860—1873 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1473.

¹²⁾ J. U. Nef, Oscar F. Hedenburg, J. W. E. Glattfeld, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1638 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 11.

(D = 1,2) bei Zimmertemperatur in l-Xylonsäure über (s. d.)¹⁾. Scheidet kein o-Tolylhydrazon ab²⁾. Reagiert mit Diphenylmethandimethyldididrazin nicht³⁾. Reagiert in 4,15 Proz. HCl mit Prolin erhitzt merklich. — Xylose gibt im allgemeinen mehr Melanin als Glucose⁴⁾.

Gärung: Drusenstreptokokkus spaltet Xylose nicht⁵⁾. Spaltvermögen von Typhusbacillen gegen Xylose⁶⁾. Die Typhusbacillen zersetzen Xylose. — Durch die Paratyphus-A-Bacillen wird sie nicht angegriffen. Durch Paratyphus B-Bacillen wird Xylose gespalten, und zwar in der Mehrzahl der Fälle unter Gasbildung und Reduktion⁷⁾.

Während verschiedene Hefen und *Bac. mycoides*, *Bac. subtilis*, *Bac. azotobacter* und eine stark säurebildende Form aus Maistutter in Nährboden mit Xylose als einzigem Kohlendhydrat kein merkliches Wachstum zeigten, wird diese leicht durch Bakterien vergoren, die sich in frischem Sauerfutter, Sauerkraut und Mist, auch in gewissen Böden finden⁸⁾. Sie lassen sich leicht in Reinkultur gewinnen, wenn man Xylosehefewasser mit den betreffenden Materialien mischt und weiterhin auf Agarplatten mit Xylosehefewasser überimpft; auch direkt auf solche Platten. Die Vergärung der Xylose findet sowohl bei freiem als bei beschränktem Zutritt von Sauerstoff statt. — Als Hauptprodukt der Gärung entstehen Essigsäure und d,l-Milchsäure, daneben entstehen geringe Mengen CO₂ und Spuren Alkohol. — Ein Teil der Xylose wird vielleicht zum Aufbau der Zellen verbraucht. — Die Gärung geht schnell vor sich und ist in 10 bis 12 Tagen nahezu beendet. Die höchste Ausbeute wird bei einer Konzentration von 2—3% Xylose erhalten⁸⁾.

Durch *Bacillus phenologenes* in Peptonwasser mit Xylose werden Säuren gebildet⁹⁾. Wird durch *Bacterium manniopocum*, *Bact. Gayoni* und *Bact. intermedium* ziemlich rasch, durch *Bact. gracile* gar nicht vergoren¹⁰⁾. *Bacillus lactis aerogenes* bildet aus Xylose hauptsächlich Kohlensäure, Wasserstoff und Alkohol¹¹⁾. Außerdem werden kleine Mengen flüchtiger Säuren gebildet. Die gebildete Kohlensäure und der Alkohol entsprechen etwa 75% des vergorenen Zuckers. Die Säurebildung wird bei einer Reaktion von P_H 4,4—5,0 beobachtet. Bei der Xylosegärung durch Paratyphus B entsteht Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Alkohol, Kohlensäure, und Wasserstoff. Die Gesamtheit dieser Produkte entspricht etwa 92% des Zuckers. Die Xylose wird von Paratyphus B schnell und fast vollständig vergoren. Typhusbacillen spalten nur etwa 1/4 der Xylose. Das Hauptprodukt ist Bernsteinsäure, daneben werden Alkohol, Ameisen-, Essig-, Buttersäure und Spuren von Kohlensäure gebildet¹¹⁾. Die Symbioten der Vögel und Säugetiere bewirken die Umwandlung von Xylose in geeigneten Nährmitteln, wobei u. a. Acetylmethylcarbinol CH₃ · CO · CH(OH) · CH₃, zuweilen auch 2-, 3-Butylenglykol gebildet wird¹²⁾. *Bacterium acetaethylicum* bildet aus 2 Proz. Xyloselösung unter Zusatz von 1% Pepton und 2% CaCO₃ zur Bindung entstehender Ameisensäure 4—5% Aceton und 18—20% Alkohol¹³⁾. Wird durch *Lactobacillus pentoaceticus* in 2 Proz. Lösung in weniger als 14 Tagen vollständig zerlegt unter Bildung von mehr als 20%,

¹⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 456—472 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 1019.

²⁾ A. K. van der Haar, Rev. trav. chim. Pay-Bas **37**, 108—110 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 706.

³⁾ J. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 42—43 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 376.

⁴⁾ M. L. Roxas, Journ. of Biolog. Chem. **27**, 71—93 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 971.

⁵⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **76**, 111—117 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

⁶⁾ Oscar Teague und Kan-Ichiro Morishima, Journ. of infectious diseases **26**, 52 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 556.

⁷⁾ Wilhelm Stern, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **82**, 49—56 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 105.

⁸⁾ E. B. Fred, W. H. Peterson u. Andrey Davenport, Journ. of Biolog. Chem. **39**, 347 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 669.

⁹⁾ Albert Berthelot, Annales de l'Inst. Pasteur **32**, 17—36 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 130.

¹⁰⁾ H. Müller-Thurgau u. A. Osterwalder, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt. **48**, 1 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 224.

¹¹⁾ E. B. Fred und W. H. Peterson, Journ. of infectious disease **27**, 539—549 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 955.

¹²⁾ Paul Portier u. Henri Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **167**, 94—96 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 834.

¹³⁾ John H. Northrop, Lauren H. Ashe u. R. R. Morgan, Journ. of industr. a. engin. chim. **11**, 723—727 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 718.

eines Gemisches von Essigsäure und Milchsäure¹⁾. Die Säurebildung bei der Vergärung der Xylose mit *Lactobacillus pentoaceticus* wächst mit der Vermehrung der Keime. In älteren Kulturen schreitet sie trotz deren Abnahme noch langsamer fort. Zusatz von Calciumcarbonat begünstigt das Wachstum²⁾. Maiskolben werden mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert und die Lösung zum Sirup eingedampft. Letzterer enthält 30—40% Xylose, welche leicht durch den *Lactobacillus pentoaceticus* zu Essig- und Milchsäure vergoren wird³⁾.

Derivate: α -Triacetylxylose⁴⁾. Wird aus Acetobromxylose in wässrigem Aceton durch Schütteln mit frisch bereitetem Silbercarbonat gewonnen. Der nach dem Eindampfen des Filtrates hinterbleibende Sirup setzt langsam Krystalle ab, die nach Verdünnen mit Äther abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus Äther gereinigt werden. Die Verbindung hat den Schmelzpunkt 138—141° (korr.); $[\alpha]_D^{25} = +70,11^\circ$ (in Chloroform), ist leicht löslich in Chloroform und Aceton, etwas löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Äther. Sie zeigt Mutation bis $[\alpha]_D = +40,8^\circ$; deren Richtung bestimmt die Zuweisung zur α -Reihe, obwohl die Verbindung bei weiterer Acetylierung β -Tetraacetyl- α -xylose liefert.

β -Xylosetetracetat⁵⁾. Nach Stone⁶⁾ aus 4 Teilen reiner Xylose, 1 Teil geschmolzenem Na-Acetat und 17 Teilen Essigsäureanhydrid hergestellt. Krystalle aus Alkohol, Schmelzpunkt 126—127° (korr.) $[\alpha]_D = -24,9^\circ$, nach einer anderen Beobachtung: $-23,3^\circ$.

Beim Schütteln von 1 g Acetylchloroxylose mit 0,8 g Silberacetat und 25 cem Eisessig. Nach Filtrieren wird mit Wasser verdünnt, alkalisch gemischt und das Acetylderivat mit Äther extrahiert. Krystalle, aus Äther umkrystallisiert. Schmelzpunkt 119°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Äther, Chloroform, Essigäther und Aceton, sehr wenig löslich in Petroläther und CS₂⁷⁾.

α -Xylosetetracetat⁵⁾. Durch Erwärmen des β -Tetracetats mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von geringen Mengen ZnCl₂ wird die Drehung von $-23,3$ in $+71,8^\circ$ umgewandelt. Die Umwandlung ist in 4 Minuten beendet. Die alkoholischen Mutterlaugen des unveränderten Ausgangsmaterial geben Krystallgemische des α -Tetracetats mit Alkoholaten desselben. Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt 59°. Die Acetylierung⁸⁾ reiner α -Xylose (20 g) mit einem Gemisch aus 100 cem Essigsäureanhydrid und 100 cem Pyridin, bei 0° ergab ein Gemisch von α - und β -Xylosetetracetat. Aus dem durch Wasser ausfallendem Öl krystallisiert nach dem Versetzen mit Alkohol, das β -Tetracetat. Aus der Mutterlauge wird das α -Tetracetat gewonnen.

Acetochloroxylose⁹⁾. Darstellung nach Ryan und Ebrill¹⁰⁾ durch Kochen von Xylose mit CH₃COCl, bei Gegenwart von wenig Zinkchlorid. 5 g trockene Xylose werden mit 10,5 g Acetylchlorid in einem Rohr eingeschmolzen und bis zum Eintritt der Lösung (2—3 Tage) in Eiswasser gehalten. — Der Röhreninhalt wird in Chloroform gelöst, mit kaltem Wasser und Sodaausgang gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und das Chloroform unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand krystallisiert auf Zusatz von absolutem Alkohol. — Schmelzpunkt 95—97° (unkorr.); schöne Krystalle (Ryan und Ebrill, Schmelzpunkt 101°); $[\alpha]_D^{20} = +165^\circ$ (12 g in 100 cem Chloroform). Mit Essigsäure und Silberacetat wurde das β -Xylosetetracetat (Stone) gewonnen, Schmelzpunkt 125° (unkorr.) $[\alpha]_D^{20} = -25^\circ$ (Chloroform).

Acetobromxylose⁹⁾. Bei der Einwirkung von HBr in Eisessig (17 cem) auf β -Xylosetetracetat (5 g) in Eisessig (6 cem). In 2 Minuten ist die Reaktion beendet. α -Xylosetetracetat gibt dieselben Resultate. Krystalle aus Äther + Petroläther: Schmelzpunkt 100—101° (unkorr.);

¹⁾ E. B. Fred, W. H. Peterson u. Andrey Davenport, Journ. of Biol. Chem. **42**, 175 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 670.

²⁾ J. A. Anderson, E. B. Fred u. W. H. Peterson, Journ. of infectious diseases **27**, 281 [1920]; Ref.: Ber. ges. Physiol. **7**, 230; Chem. Centralbl. **1921**, III, 182.

³⁾ E. B. Fred u. W. H. Peterson, Journ. of industr. a. engin. chim. **13**, 211 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 511.

⁴⁾ C. S. Hudson u. J. K. Dale, Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, 997—1001 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 709.

⁵⁾ C. S. Hudson u. S. M. Johnson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 2748—2753 [1915].

⁶⁾ Stone, Journ. of Amer. Chem. Soc. **15**, 653 (1894).

⁷⁾ Hugh Ryan u. George Ebrill, Proc. royal Dublin soc. **11**, 247 [1908]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1928.

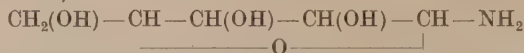
⁸⁾ Behrend, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **353**, 109 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1535.

⁹⁾ C. S. Hudson u. S. M. Johnson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 2748—2753 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 603.

¹⁰⁾ Ryan u. Ebrill, Proc. Roy. Dublin Soc. **11**, 249 [1908].

$[\alpha]_D^{20} = +210,8^\circ$ (Chloroform) [Dale]. S. K. Dale hat Acetobromxylose aus Xylose mit Hilfe von Bromwasserstoff in Essigsäureanhydrid (Acetyl bromid) erhalten¹⁾ (vgl. Bromacetylglucose).

l-Xylosamin. Der Stickstoff ist in Form von Amidstickstoff vorhanden, mithin hat sie eine Glucosidstruktur²⁾.



m-Tolyhydrazon. Eignet sich zur Identifikation der Xylose nicht³⁾.

l-Xylosephenylosazon⁴⁾. Schmelzp. $164-165^\circ$. $[\alpha]_D$ sofort nach der Lösung $-0,34^\circ$; nach 6 Stunden $-0,62^\circ$ (0,2 g Substanz in 10 ccm Pyridinalkohol). —

Schmelzp. 164° ; Zersetzungsp. 167° . — 0,1 g in 5 ccm eines Gemisches aus Alkohol und Pyridin gelöst, zeigt frisch nach dem Auflösen $[\alpha]_D = -0,1^\circ$, nach 18–24 Stunden $-0,43^\circ$ ⁵⁾.

d-Xylose (Bd. II, S. 297).

Vorkommen: Soll in gewissen Fällen bei Pentosurie im Harn ausgeschieden werden⁶⁾.

d-Xyloketose.⁷⁾

Vorkommen: Hiller fand in einem Falle von Pentosurie einen Zucker, der bei der Oxydation mit Brom wenig abnahm, mit Ammoniummolybdat nach Pinoff und Gude⁸⁾ eine positive Reaktion und ein Osazon vom Schmelzp. 159° mit sämtlichen charakteristischen Eigenschaften des d-Xylosazons gab. — Vielleicht lag eine Xyloketose vor. In zwei Fällen von Pentosurie gehörte die betreffende Pentose der d-Xylosegruppe an. Die Natur des vorliegenden Zuckers konnte nicht genauer definiert werden⁹⁾. Im Harn eines anscheinend gesunden Menschen¹⁰⁾.

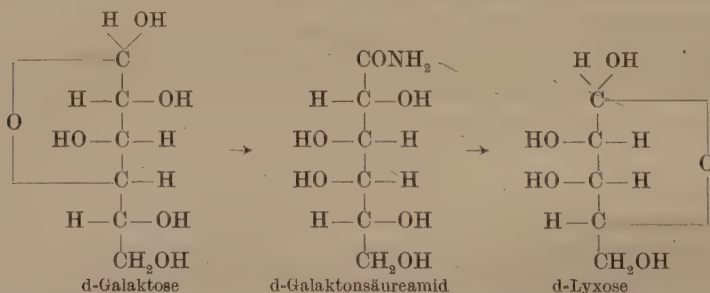
Physikalische und chemische Eigenschaften¹⁰⁾: $[\alpha]_D^{25} = \text{etwa} +33,1^\circ$.

Derivate¹⁰⁾: **Phenylosazon.** Schmelzp. $160-163^\circ$. — Anfangsdrehung in Alkohol + Pyridin $[\alpha]_D = +0,15^\circ$ (0,1 g in 5 ccm).

p-Bromphenylhydrazon $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$. — Blaßgelbe Platten aus wässrigem Alkohol. Schmelzp. $130-131^\circ$ und $[\alpha]_D = -1^\circ$ Anfangsdrehung in Alkohol (1 g in 10 ccm).

d-Lyxose (Bd. II, S. 298; Bd. VIII, S. 115).

Bildung: Aus Galaktose durch das Galaktonsäureamid mit Hilfe von Natriumhypochlorit¹¹⁾.



¹⁾ S. K. Dale, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 2187–2188 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 171.

²⁾ P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **24**, 59 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 784.

³⁾ A. W. van der Haar, Rec. trav. Chim. Pays-Bas **39**, 191–193 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 831.

⁴⁾ Ernst Zerner und Rudolfine Waltuch, Monatshefte f. Chemie **35**, 1025 [1915].

⁵⁾ P. A. Levene und F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **20**, 429–431 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 122.

⁶⁾ Zerner und Waltuch, Sitzungsberichte der Wiener Akademie Juni 1913. — Karl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **56**, 507 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 52.

⁷⁾ Alma Hiller, Journ. of Biolog. Chem. **30**, 129 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 295.

⁸⁾ Pinoff und Gude, Chem.-Ztg. **38**, 625 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 267.

⁹⁾ Ernst Zerner und Rudolfine Waltuch, Biochem. Zeitschr. **58**, 410–414 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1104; Monatshefte f. Chemie **34**, 1839 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 804; Monatshefte f. Chemie **35**, 1025 [1914].

¹⁰⁾ P. A. Levene u. F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **18**, 319 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 654.

¹¹⁾ R. A. Weerman, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**, 15–61 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 612.

Darstellung: Clark¹⁾ hat die Methode von Ruff und Ollendorf so modifiziert, daß man mit größeren Ausbeuten rechnen kann; 1500 g Calciumgalaktosat ergaben 195 g krystallisierte Lyxose. Die Mutterlaugen werden zu Lyxosimin verarbeitet.

Physikalische und chemische Eigenschaften²⁾: Monoklin, anscheinend prismatisch, wahrscheinlich sphenoidisch: $a : b : c = 1,608 : 1 : 1,828$. $\beta = 62^\circ 10'$ oder $117^\circ 50'$. — Refraktionsindices für D sind $\alpha = 1,532$, $\beta = 2,541$, $\gamma = 1,549$, $\gamma - \alpha = 0,017$ ²⁾.

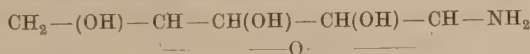
Spezif. Drehung	α -Form	Gleichgewicht	β -Form	Molekulare Dreh.-Differenz berechnet
$[\alpha]_D$ in Wasser	+5,5	— 14,0	— 36	+6220 ³⁾

Der Geschwindigkeitskoeffizient der Mutarotation bei 20° in Wasser ist 0,065. Reagiert mit Diphenylmethandimethyldihydrazin. Eine Aldose reagiert nur in dem Falle mit dem Hydrazin, wenn von den drei der Aldehydgruppe folgenden CH · OH-Gruppen mindestens zwei dieselbe Konfiguration aufweisen⁴⁾.

Derivate: **d-Lyxose-p-bromphenylhydrazon⁵⁾** $C_{11}H_{15}O_4N_2Br$. Krystalle aus 95 proz. Alkohol, Schmelzp. $161,5^\circ$. $[\alpha]_D = +1,06^\circ$ (Anfangsdrehung in Pyridin; 0,2 g in 3 ccm). —

d-Lyxose-p-nitrophenylhydrazon⁵⁾ $C_{11}H_{15}O_6N_3$. Krystalle aus 95 proz. Alkohol, Schmelzpunkt 172° .

d-Lyxoseimin⁶⁾. Besitzt eine Amidogruppe und folglich eine folgende Struktur:



Zeigt keine Mutarotation.

d-Ribose (Bd. II, S. 299; Bd. VIII, S. 115).

Vorkommen: Aus dem Harn eines pentosurischen Patienten wurde ein Phenylsazon erhalten, das die Wahrscheinlichkeit für die Anwesenheit von d-Ribose ergab. Der Zucker konnte aus dem Harn nicht isoliert werden. Eine endgültige Entscheidung konnte nicht gefunden werden⁷⁾.

Darstellung⁸⁾: d-Gluconsäure wird mit Wasserstoffsuperoxyd nach Wohl in d-Arabinose überführt. Diese geht mit Bromwasser in d-Arabonsäure über; letztere wird durch Erhitzen mit Pyridin in d-Ribonsäure umwandelt. Die Trennung der d-Ribonsäure von der d-Arabonsäure geschieht durch fraktionierte Krystallisation der Phenylhydrazide. — Bei der Spaltung mit Benzaldedyd wird aus dem Phenylhydrazid die d-Ribonsäure abgeschieden. — Der Schmelzpunkt der d-Ribonsäure ist 80° ; $[\alpha]_D = +18,4^\circ$ (5 g in 100 ccm Wasser). — Aus d-Ribonsäure entsteht bei der Reduktion mit Natriumamalgam d-Ribose. — Um vollkommene Reinheit zu erzielen, wird es in das p-Bromphenylhydrazon überführt, das bei 164° schmilzt, und aus diesem mit Benzaldedyd regeneriert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Es bildet farblose, hygroskopische Krystalle vom Schmelzp. 95° . — Das Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D = -21,5^\circ$.

Reagiert mit Diphenylmethandimethyldihydrazin⁴⁾.

Derivate: **d-Riboseimin⁹⁾**, (**Amino-d-Ribosid**) $C_5H_{11}O_4N$. Entsteht beim Auflösen von d-Ribose in methylalkoholischem Ammoniak. — Krystalle vom Schmelzpunkt $137-138^\circ$

¹⁾ E. P. Clark, Journ. of Biolog. Chem. **31**, 605 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 719.

²⁾ Edgar T. Wherry, Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, 1852 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 819.

³⁾ C. S. Hudson u. E. Yanovsky, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1013—1038 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 601.

⁴⁾ J. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 42—43 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 376.

⁵⁾ P. A. Levene und F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **18**, 319 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 654.

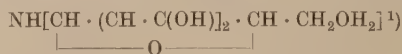
⁶⁾ P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **24**, 59 [1916]; Chem. Centralbl. **1916** I, 784.

⁷⁾ P. A. Levene und F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **15**, 481—485 [1913]; — Chem. Centralbl. **1913**, II, 1936.

⁸⁾ W. Alberda vom Ekenstein und J. J. Blanksma, Chem. Weekblad **10**, 664 [1913]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 1562.

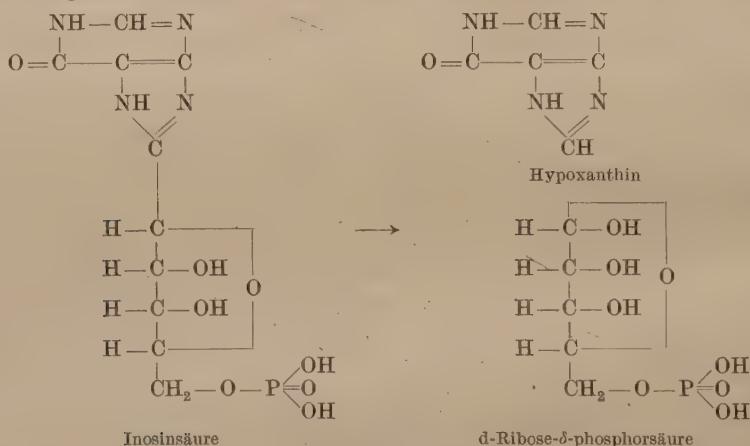
⁹⁾ P. A. Levene u. F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **20**, 433 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 155.

unter Zersetzung. Bei der Darstellung des Amino-d-ribosids muß auf Trockenheit der Pentose und des Methylalkohols geachtet werden; sonst entsteht das Dipentosederivat

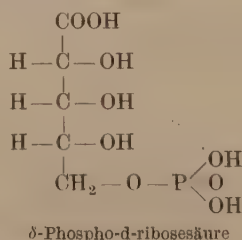


— Bei der Cyanhydrinreaktion und nachherigem Verseifen des Reaktionsproduktes mit konzentrierter Salzsäure erhält man eine mit der Chondrosaminsäure isomere Hexosaminsäure $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$. — Letztere bildet prismatische Nadeln aus wässrigem Methylalkohol vom Schmelzpunkt 198° unter Zersetzung. — Das Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D^{28} = -22,26^\circ$, nach 24 Stunden: $-9,4^\circ$ (0,15 g in 2 ccm 2,5 proz. Salzsäure).

d-Ribose-phosphorsäure²⁾. Sie beruht auf der Spaltung der Inosinsäure und ähnlicher Körper mit Hilfe von sehr verdünnter Salzsäure, wobei das Hypoxanthin aus dem Inosinsäuremolekül abgelöst wird und d-Ribose-phosphorsäure frei wird. Die Spaltung erfolgt nach folgender Gleichung:



Diese Säure geht bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit Brom in δ -Phospho-d-ribonsäure folgender Konstitution über:



Die Hydrolyse dieser Verbindung ergibt Phosphorsäure und d-Ribonsäure.

20,0 g inosinsaures Barium werden mit 500 ccm 1proz. Salzsäure 1 Stunde gekocht. Nach dem Abkühlen wird Schwefelsäure bis zum Gehalt von 2% zugegeben und das Hypoxanthin und die Salzsäure mittels Silbersulfat entfernt. Das überschüssige Silber entfernt man mit Schwefelwasserstoff und die Schwefelsäure durch Neutralisieren mittels Bariumcarbonat. Es ist wichtig, das Bariumcarbonat frisch aus chemisch reinem Bariumhydrat bereitet zu haben.

Das Filtrat enthält weder Stickstoff noch freie Phosphorsäure. Es wird unter verminderem Druck auf ein kleines Volumen eingengt, wobei ein basisches Bariumsalz der gepaarten Phosphorsäure neben wenig Bariumcarbonat sich abscheidet. Das Ganze wird mittels Essig-

¹⁾ P. A. Levene u. P. E. Clark, Journ. of Biolog. Chem. **46**, 19 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 295.

²⁾ P. A. Levene und W. A. Jacobs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 746 [1911].

säure in Lösung gebracht und filtriert. Aus dieser Lösung wird das Bariumsalz mittels abs. Alkohol als amorpher Niederschlag gefällt, der nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Alkohol und Äther getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 90% der Theorie. Um das Produkt krystallinisch zu erhalten, wird es fein gepulvert und mit 30 cem Wasser versetzt. Beim Umrühren geht die klebrig gewordene Masse ziemlich rasch in Lösung. Aus dieser Lösung läßt sich das krystallinische Bariumsalz erhalten; die Krystallisation wird durch Einimpfen und durch tüchtiges Reiben beschleunigt. Beim Stehen im Eisschrank scheidet sich die Substanz am Boden des Gefäßes als dicke Krystallschicht ab, die aus prachtvollen Aggregaten von sechseckigen Platten besteht. Die Mutterlauge enthält beträchtliche Mengen des Salzes. Wegen der leichten Bildung von basischem Salz aber kann man die Mutterlauge nicht gut konzentrieren. Zur Gewinnung des krystallinischen Salzes wiederholt man die Fällung mittels Alkohol und verfährt weiter wie bei der ersten Krystallisation.

Die Eigenschaften dieses Salzes sind dieselben wie des schon beschriebenen Präparates, nur ist der Gehalt an Krystallwasser etwas abweichend, statt der angegebenen Zahl von 5 Mol. Wasser werden $5\frac{1}{2}$ Mol. gefunden. Da dieses Präparat durch Umkrystallisieren gereinigt wird, muß man die letzte Zahl als die richtige betrachten. Zusammensetzung: $C_5H_9O_8PBa + 5\frac{1}{2} H_2O$. Berechnet sind 21,33% H_2O . Die trockene Substanz besitzt die Zusammensetzung $C_5H_9O_8PBa$. Berechnet 8,50% Barium. Oxydation der Ribosephosphorsäure mittels Salpetersäure¹⁾. 50 g inosinsaures Barium werden hydrolysiert und das Bariumsalz der Ribosephosphorsäure dargestellt. Dieses wird in Wasser gelöst und das Barium quantitativ mittels Schwefelsäure entfernt. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck zum Sirup verdampft, in 30 cem Salpetersäure (1.2) gelöst und 24 Stunden bei 40° stehengelassen. Die Lösung wird dann in 4 Teilen behandelt. Jeder Teil wird in einem großen Uhrglase auf dem Wasserbade möglichst rasch unter stetem Umrühren zur Trockne verdampft. Auf diese Weise wird verhältnismäßig wenig Phosphorsäure abgespalten. Das Produkt wird dann in 2 l Wasser gelöst, mit ein paar Tropfen Phenolphthalein versetzt und sodann Kalkmilch bis zur neutralen Reaktion zugegeben. Die voluminöse Fällung von Calciumphosphat wird abfiltriert und das Filtrat gekocht. Es scheidet sich eine Substanz ab, die ganz das Aussehen des phospho-ribonsauren Calciums besitzt.

Die Mutterlaugen werden auf 500 cem konzentriert und wieder gekocht. Da im Calciumphosphatniederschlag beträchtliche Mengen des Calciumsalzes mitgerissen werden, wird zur Wiedergewinnung das Calciumphosphat in Wasser aufgeschwemmt und unter beständigem Turbinieren mit Essigsäure versetzt, bis der Niederschlag vollständig gelöst ist. Aus dieser Lösung wird die Phosphorsäure wieder mit Kalkmilch gefällt und diese Operation mit dem Phosphatniederschlag dreimal wiederholt. Aus den vereinigten Mutterlaugen, die neben der Phosphorverbindung viel essigsaures Calcium enthalten, wird die erste nach dem Konzentrieren mittels Bleiessig gefällt. Der Bleiniederschlag wird in Wasser aufgeschwemmt und mittels Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat wird nach dem Abdunsten des Schwefelwasserstoffs mit Kalkwasser neutralisiert, aufgekocht und das Calciumsalz gewonnen. Die Gesamtausbeute beträgt 14 g oder 50% der Theorie. Die so erhaltene Substanz ist analysenrein. Zusammensetzung $(C_5H_9O_8P)_2Ca_3$. Sie enthält 10,23% P und 19,81% Ca.

Das Salz zeigt sich unter dem Mikroskop in kugeligen Aggregaten, unter denen keine krystallinische Form zu sehen ist. Es ist in kaltem Wasser ziemlich löslich, aber schwer in heißem. Das Salz darf der Luft nicht lange Zeit ausgesetzt werden, da es allmählich Kohlensäure anzieht. Die Säure wird von den Schwermetallsalzen in neutraler Lösung gefällt. Beim Auflösen in Mineralsäuren wandelt sich die freie Säure in das Lacton um. Diese Umwandlung wird durch die optische Untersuchung bestimmt.

Beim einmaligen gemeinsamen Verdampfen der Salpetersäurelösung bildet sich viel freie Phosphorsäure und Trioxylglutarsäure. Durch mühsame und unbequeme Reinigungsoperationen gelingt es aber auch hier, die Phosphoribonsäure zu erhalten. 0,2478 g Substanz, bei vermindertem Druck über Phosphorperoxyd bei 110° getrocknet, werden in 2 cem 1-n-Salzsäure gelöst. Im 1-dm-Rohr bei Natriumlicht und bei 20° beträgt die Drehung 15', nach dem Auflösen 0,60°. Die Drehung nimmt stets ab, und beträgt nach 21 Stunden 0,08°. Dann bleibt sie konstant.

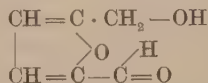
In allen Eigenschaften stimmt dieses Salz mit demjenigen, das durch Bromoxydation aus der d-Ribose-Phosphorsäure erhalten wird, überein.

¹⁾ P. A. Levene u. W. A. Jacobs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 749 [1911].

Methylpentosen (Bd. II. S. 301; Bd. VIII, S. 115).

Bildung: Im Pektin nachgewiesen¹⁾.

Nachweis und Bestimmung: Nach Cunningham und Dorée²⁾ entsteht bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Hexosen und auf solche Polyosen, die bei der Hydrolyse Hexosen liefern ω -Oxy-s-methylfurfuraldehyd:



Die Ausbeute beträgt zwischen 1 und 2%. — Auf Grund seiner langsamen Bildungsweise tritt er für die Genauigkeit der Kröberschen³⁾ Pentosanbestimmung mit Hilfe von Phloroglucin nicht störend in Erscheinung, wenn man Anilinacetat als Indicator benutzt. — Dagegen macht seine Gegenwart den Methylpentosanwert fast zweifelhaft. — Er ist wahrscheinlich die unbekannte Substanz, die einen Niederschlag mit Phloroglucin gibt, der in Alkohol löslich ist, und der manche Beobachtung der früheren Bearbeiter zu erklären vermag.

Zur Bestimmung von Methylpentosen im Wein wurde von Schaffer und Arbenz⁴⁾ eine colorimetrische Methode ausgearbeitet, die darauf beruht, daß Methylpentosen mit Vanillin in Gegenwart von Salzsäure einen Farbstoff bilden⁵⁾.

Fucose (Bd. II, S. 301).

Zusammensetzung und Konstitution⁵⁾.

Bildung: Durch Extraktion der Alge *Macrocystis pyrifera* mit 2proz. HCl und Behandlung des Extraktes mit Alkohol wurde ein Produkt erhalten, in welchem eine Methylpentose von den Eigenschaften der Fucose nachgewiesen wurde⁶⁾.

Darstellung: Aus 10 kg *Fucus vesiculosus* (Seetang) wurden 33 g Fucose erhalten⁷⁾.

Derivate: Fucose d-Amylmercaptall⁸⁾. Schmelzp. 140—142°.

Fucose-isoamylmercaptall⁸⁾. Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 151,0—152,5°.

Fucose-äthylmercaptall⁸⁾. Krystalle aus Alkohol und Wasser. Schmelzp. 167—168,5°.

Fucose-Äthylmercaptall⁸⁾. Schmelzp. 191—191,5°.

Fucoseoxim⁹⁾. Aus Fucose in Wasser mittelsalkoholischer Hydroxylaminlösung erhältlich. Weiße Krystalle. Schmelzp. 188—189°; ziemlich wenig löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20} = -12,70$ (in Wasser, 0,2025 g Substanz in 50 cem Lösung). Die frisch bereitete Lösung zeigt Mutarotation.

Fucose-m-tolyldhydrazon¹⁰⁾, farblose, mikroskopische Nadelchen aus 95proz. Alkohol. Schmelzp. 165°.

Fucose-p-tolyldhydrazon¹¹⁾ $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$; Nadelchen aus Wasser, amorph aus Alkohol, Schmelzpunkt 169°; Löslichkeit wie das p-Tolyldhydrazon der l-Arabinose.

¹⁾ Th. v. Fellenberg, Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hygiene **5**, 225—256 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 942.

²⁾ Mary Cunningham und Charles Dorée, Biochem. Journal **8**, 438—447 [1914]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1032.

³⁾ Kröber, Journ. f. Landwirtschaft **49**, 7 [1901].

⁴⁾ Schaffer u. E. Arbenz, Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hygiene **5**, 162 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 152.

⁵⁾ Emil Votoček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 35—42 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 375.

⁶⁾ D. R. Hoagland und L. L. Lieb, Journ. of Biolog. Chem. **23**, 287—297 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 299.

⁷⁾ E. Votoček und R. Potmešil, Zeitschr. f. Zuckerindustrie Böhmens **39**, 198 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 605.

⁸⁾ E. Votoček und V. Veselý, Zeitschr. f. Zuckerindustrie Böhmens **40**, 207 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 602.

⁹⁾ Emil Votoček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 35—42 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 375; Zeitschr. d. Vereins Zuckerindustrie Böhmens **43**, 572 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 812.

¹⁰⁾ A. W. van der Haar, Rec. trav. Chim. Pays-Bas **39**, 191—193 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 831.

¹¹⁾ A. W. van der Haar, Rec. trav. chim. Pays-Bas **36**, 346—351 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 602.

Diphenylmethandimethyldihydrason der Fucose¹⁾. Schwachgelbes Krystallpulver aus Pyridin und absolutem Alkohol. Schmelzpunkt 221° (Zersetzung).

l-Rhamnose (Isodulcit) (Bd. II, S. 303; Bd. VIII, S. 116).

Vorkommen: Im Harn eines schweren Diabetikers wurden neben einem Gehalt von 8,8% Glucose, 1,99% Rhamnose nachgewiesen²⁾.

Bildung: Bei der Spaltung des Hederins³⁾. Bei der Hydrolyse der Saponine (Polysciasaponine, krystallin. α -Hederin, Guajac- und Saponariasaponine, Senegin, Digitonin und Aralia-saponine) entstehen nur l-Arabinose und Rhamnose, für deren Darstellung die Efeublätter benutzt werden können⁴⁾.

Entsteht bei der Oxydation von Rhamnal mit Benzopersäure und Zerlegen des entstehenden äthylenoxydartigen Anhydrozuckers mit Wasser⁵⁾.

Die auf 0° abgekühlte Lösung des Rhamnals in etwas Essigester wird mit einem kleinen Überschuß der Benzopersäurelösung (auf 1 Mol. Rhamnal etwas über 1 Mol. Persäure), die ebenfalls gekühlt ist, versetzt und das Ganze unter weiterer Eiskühlung aufbewahrt. Schon nach wenigen Minuten tritt Entmischung durch Abscheidung einer farblosen, öligen Flüssigkeit ein. Sie enthält die gebildete Rhamnose, welche sich alsbald in glasglänzenden Krystallen abscheidet, wenn man impft. Andernfalls tritt die Krystallisation nach mehrstündigem Stehen bei 0° ein. Man saugt dann ab und wäscht mit Aceton. Aus 3,5 g Rhamnal erhält man 3,7 g Rhamnose-hydrat, das entspricht etwa 75% der Menge, die bei quantitativer Umwandlung des Rhamnals hätte entstehen können.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0,10^\circ \cdot 1,7376}{1 \cdot 1,001 \cdot 0,1795} = +0,95^\circ$$

Der Endwert liegt bei $[\alpha]_D^{20} = +7,94^\circ$.

Das entspricht den bekannten Zahlen für das Monohydrat der Rhamnose und zeigt, daß schon das Rohprodukt der Oxydation recht rein ist⁵⁾.

Darstellung: 2 kg Quercitronextrakt von der Konsistenz eines dicken Sirups werden in heißem Wasser zu 5 1/2 l gelöst, in der Siedehitze allmählich mit einer Lösung von 180 cem konz. Schwefelsäure in 320 cem Wasser versetzt und nach 30 Minuten langem gelindem Sieden schnell abgekühlt⁶⁾. Die vom Unlöslichen abgessene Lösung wird mit Bariumhydroxyd neutralisiert, nach Filtration bis zum dünnen Sirup unter vermindertem Druck eingedampft, und unter ständigem Rühren mit 8 Raumteilen 95 proz. Alkohol versetzt, vom Niederschlag abgesaugt, unter vermindertem Druck zum dicken Sirup eingedampft, in 1 l 95 proz. Alkohol gelöst, und mit 2,5 l Äther versetzt. Der gummiartige Niederschlag wird durch Abgießen von der Flüssigkeit befreit. — Er wird in 56 cem Wasser gelöst und mit 95 proz. Alkohol zu 1 l verdünnt, und nochmals mit 2,5 l Äther gefällt. Die bei beiden Operationen gewonnenen ätherischen Lösungen werden vermischt und über Nacht stehen gelassen, von dem noch ausgeschiedenen Gummi abgessogen, vom Äther durch Destillation auf dem Dampfbad befreit und zum dicken Sirup unter vermindertem Druck eingengt. Aus der Lösung des Rückstandes in dem gleichen Volum Alkohol, scheidet sich die Rhamnose auf Zusatz von Äther⁶⁾. — Ausbeute 50—55 g.

Zur Herstellung von Rhamnose im Laboratorium geht man vom Flavin, einem an Quercitrin reichen technischen Produkt aus⁷⁾. Dieser wird ohne das Quercitrin vorher zu isolieren, 30 Minuten mit 10 Teilen Wasser und 0,5% Schwefelsäure gekocht, worauf man den ungelösten Rückstand gut auswäscht. Die vereinigten Filtrate werden mit Bariumcarbonat neutralisiert, entfärbt und unter vermindertem Druck auf 40% an gelösten Stoffen eingengt. Nach Fällung

¹⁾ Emil Votoček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 35—42 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 375; Zeitschr. f. Zuckerindustrie Böhmens **43**, 574 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 1047.

²⁾ As. Zlataroff, Zeitschr. f. physiol. Chem. **97**, 28—31 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 941.

³⁾ A. W. van der Haar, Archiv d. Pharmazie **251**, 632 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 335.

⁴⁾ A. W. van der Haar, Biochem. Centralbl. **76**, 335—349 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 911.

⁵⁾ Max Bergmann und Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 449 [1921].

⁶⁾ E. P. Clark, Journ. of Biolog. Chem. **38**, 255 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 581.

⁷⁾ C. F. Walton jr., Journ. of Amer. Chem. Soc. **43**, 127—131 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 657.

der anorganischen Stoffe mittels Alkohol engt man weiter auf 70—80% Gehalt ein und läßt krystallisieren. Die Ausbeute an Rhamnose beträgt 20—25% des angewandten Flavins¹⁾.

Bestimmung²⁾: Sie beruht auf der Umwandlung der Rhamnose in α -Rhamnohexonsäure und Oxydation derselben zu Schleimsäure. Der Zweck des Verfahrens besteht nicht darin, kleine Mengen Rhamnose in Gegenwart großer Mengen anderer Zucker zu bestimmen, sondern die von der hydrolytischen Spaltung gewisser Glucoside herrührenden Methylpentosensirupe zu analysieren. — Man behandelt die Rhamnose in Gegenwart einiger Tropfen Ammoniak mit 2 Mol. Cyanwasserstoffsäure von mittlerer Konzentration, verjagt nach 24 Stunden den Cyanwasserstoffüberschuß durch Kochen und verseift das Reaktionsprodukt mit der berechneten Menge Natronlauge. Sobald die Flüssigkeit kein Ammoniak mehr entwickelt, dampft man dieselbe zur Trockne, löst den Rückstand in 60 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,15, dampft die Lösung im Wasserbade auf $\frac{1}{2}$ ihres Volumens ein und stellt sie unter häufigen Reiben der Gefäßwandungen 48 Stunden beiseite. Man sammelt den krystallinischen Niederschlag von Schleimsäure, wäscht ihn mit 20 ccm kaltem Wasser, trocknet und wägt. 100 Teile wasserfreier Rhamnose liefern dabei im Mittel 45,5 Teile Schleimsäure. —

Die üblichen Verfahren zur Untersuchung und die Reinheitskriterien³⁾.

Physiologische Eigenschaften: Liefert in 0,1proz. Lösung nach 4 Tagen eine schwache Bakterienvegetation; daneben eine Sproßpilzvegetation. In der Rhamnoselösung wächst binnen einiger Tage eine Hefenvegetation⁴⁾. Die Aufzucht von Hefe bei Luftzutritt unter Anwendung von Harnstoff als N-Quelle wurde durch Vermehrung der Trockensubstanz begünstigt; eine weitere Erhöhung kann durch Zusatz von Rhamnose erzielt werden; doch begünstigt Rhamnose auch das Wachstum gewisser Bakterien⁵⁾. Auf Rhamnoseagar entwickeln Typhuskolonien und Kolonien verschiedener Stämme der giftarmen Ruhrgruppe knopfartig aufsitzende Tochterkolonien. Typhus- und Paratyphuskulturen, welche längere Zeit hindurch in Rhamnosebouillon gezüchtet worden sind, wachsen auf Rhamnoseagar ausschließlich in knopfloßen Kolonien⁶⁾. Ist ein unwirksamer Stoff bezüglich der Bildung von Harnstoff spaltendem Ferment durch Bakterien⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Säuredissoziationskonstante $6,2 \cdot 10^{-13}$ ⁸⁾.

Spezif. Drehung in Wasser $[\alpha]_D =$	α -Form	Gleichgewicht	β -Form	Molekulare Dreh.-Differenz berechnet
	—7,7	+8,9	+54	—10,000 ⁹⁾

Durch Zugabe von Ammoniummolybdät steigt $[\alpha]_D$ von $+9,7^\circ$ auf $+19,9^\circ$ ¹⁰⁾.

Rhamnose wird durch verdünnte Salpetersäure zu Rhamnonsäure oxydiert (s. d.)¹¹⁾ 500 g Rhamnose 1 Jahr lang der Einwirkung von 1 l 25proz. NH_3 und $\text{Zn}(\text{OH})_2$ aus 500 g Zn-Sulfat überlassen, gab folgende Reaktionsprodukte: 4 (5)-Methylimidazol (I), 2,4 (5)-Dimethylimidazol (II) und eine Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2$, die wahrscheinlich 2-Methyl-4 (5)-äthylimidazol (III) darstellt. Ihr Pikrat $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, gelbe Nadeln, hat den Schmelzpunkt

¹⁾ C. F. Walton jr., Journ. of Amer. Chem. Soc. **43**, 127—131 [1911]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 657.

²⁾ Emil Votoček und R. Potmešil, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **15**, 634 [1914].

³⁾ Carl Pfanstiehl und Robert S. Black, Journ. of industr. a. engin. chem. **13**, 685—687 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1030.

⁴⁾ Th. Bokorny, Allgem. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **56**, 1645—1647 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 895.

⁵⁾ Th. Bokorny, Biochem. Zeitschr. **83**, 133—164 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 122.

⁶⁾ E. Gildemeister, Arb. Kais. Gesundheitsamt **45**, 226—237 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 53.

⁷⁾ Martin Jacoby, Biochem. Zeitschr. **79**, 35—50 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 793.

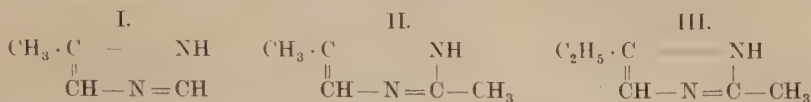
⁸⁾ L. Michaelis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 3683—3693 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 345.

⁹⁾ C. S. Hudson u. E. Yanovsky, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1013—1038 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 601.

¹⁰⁾ G. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **172**, 1363 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 821.

¹¹⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 456—472 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 1019.

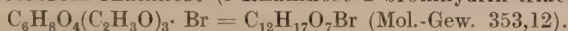
154°; außerdem wurden noch die wahrscheinliche Formel $C_8H_{11}O_2N$ und C_6H_7ON besitzende zwei Verbindungen in unreinem Zustande gewonnen¹⁾.



Reagiert mit Diphenylmethandimethyldihydrazin²⁾. Scheidet kein o-Tolylhydrazon ab³⁾.

Gärung: Drüsenstreptokokkus spaltet Rhamnose nicht⁴⁾. Durch *Bacillus phenologenes* in Peptonwasser wird mit Rhamnose Säure gebildet⁵⁾. Wird von *Lactobacillus pentoaceticus* nicht angegriffen⁶⁾. — Wird durch *Bact. mannitopaeum*, *Bact. Gayoni*, *Bact. intermedium* und *Bact. gracile* gar nicht vergoren⁷⁾.

Derivate. Acetobrom-rhamnose (1-Rhamnose-1-bromhydrin-triacetat⁸⁾)



100 g Tetraacetat werden in 50 ccm Eisessig gelöst, bei 0° mit 200 g der käuflichen gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig versetzt und die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur 1½ Stunden aufbewahrt. Dann verdünnt man mit 400 ccm Chloroform, wäscht die Lösung 2—3 mal sorgfältig mit eiskaltem Wasser, trocknet sie sogleich durch kurzes Schütteln mit Chlorkalcium und verjagt schließlich das Lösungsmittel möglichst vollständig bei vermindertem Druck, wobei man zuletzt die Badtemperatur bis zu 50° erhöht. Es hinterbleibt ein etwas gelbgefärbter Sirup. Wird er mit wenig Äther aus dem Destillationsgefäß herausgespült und allmählich mit der 2—3fachen Menge Petroläther versetzt, so beginnt bei dauerndem Reiben mit dem Glasstab bald die Krystallisation und bei längerem Stehen in Kältemischung verwandelt sich die Flüssigkeit schließlich in einen dicken Brei. Die Krystalle werden nach dem Absaugen und oberflächlichen Trocknen an der Luft in 120 ccm warmem Amylalkohol gelöst. Zu der etwas abgekühlten Lösung fügt man 240 ccm Petroläther bis zur bleibenden Trübung. Beim Reiben und Abkühlen krystallisiert dann die Acetobrom-rhamnose in farblosen, vielfach konzentrisch angeordneten Nadeln. Ausbeute etwa 70 g oder 65% der Theorie.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-20,79 \cdot 4,3825}{1 \cdot 1,5757 \cdot 0,3422} = -168,97^\circ \text{ in Acetylentetrachlorid.}$$

Schmilzt bei 71—72°. Sie löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Aceton, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Eisessig und warmem Amylalkohol, etwas schwerer in heißem Ligroin und nur wenig in kaltem. Gegen Wasser ist sie ziemlich empfindlich und zersetzt sich deshalb an feuchter Luft bald vollständig. Dagegen kann sie in reinem Zustand über Phosphorpentoxyd und Natronkalk monatelang ohne erhebliche Veränderung aufbewahrt werden.

Triacetyl-rhamnose $C_6H_8O(OH) \cdot (O \cdot CO \cdot CH_3)_3$; $C_{12}H_{18}O_8$ (290,20). α -Triacetat⁹⁾. Eine auf 0° abgekühlte Lösung von 10 g Acetobromrhamnose in 200 ccm feuchtem Aceton wird unter ständiger Eiskühlung mit 8 g trockenem Silbercarbonat 30 Minuten geschüttelt, bis das Brom vollständig abgespalten ist. Dann wird die von den Silbersalzen abfiltrierte farblose Flüssigkeit unter vermindertem Druck aus einem Bad von nicht mehr als 25—30° verdampft

¹⁾ A. Windaus u. Ar. Ullrich, Zeitschr. f. physiol. Chemie **92**, 276—285 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1265.

²⁾ J. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 42—43 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 376.

³⁾ A. W. van der Haar, Rec. trav. chim. Pay-Bas **37**, 108—110 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 706.

⁴⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **76**, 111—117 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

⁵⁾ Albert Berthelot, Annales de l'Inst. Pasteur **32**, 17—36 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 130.

⁶⁾ E. B. Fred, W. H. Peterson und Andrey Davenport, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 175 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 670.

⁷⁾ H. Müller-Thurgau und A. Osterwalder, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt. **48**, 1 [1917]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 224.

⁸⁾ E. Fischer, Max Bergmann u. Artur Rabe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 2372 [1920].

⁹⁾ Emil Fischer, Max Bergmann und Artur Rabe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 2373 [1920].

und der zurückbleibende, schwach gelblich gefärbte Sirup unter Erwärmen und kräftigem Umschütteln in 20 cem trockenem Äther möglichst rasch gelöst. Beim Abkühlen und Reiben setzt sofort die Krystallisation von vier- bis sechsseitigen Platten ein. Nach einstündigem Stehen in Kältemischung wiegen sie etwa 6 g, entsprechend 73% der Theorie. Durch Verdunsten der Mutterlauge und mehrmaliges Umkrystallisieren des Rückstandes aus Äther oder Essigester und Petroläther gewinnt man noch in kleinen Mengen die andere, in stäbchenförmigen Prismen krystallisierende β -Form. Das α -Acetat schmilzt nach kurzem Sintern bei 96–98° und krystallisiert in gut ausgebildeten, meist sechsseitigen Tafeln. Es ist leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, Eisessig, Benzol und wird selbst von Wasser schon in der Kälte vollständig gelöst. Schwerer löst es sich in Tetrachlorkohlenstoff und in Äther, besonders wenn er ganz wasserfrei ist und noch schwerer in Petroläther.

Sowohl in alkoholischer Lösung als auch in Chloroform und Acetylen-tetrachlorid zeigt die Substanz Mutarotation. Genauer untersucht wurde bei verschiedenen Präparaten das Drehungsvermögen in absol. Alkohol. 10 Minuten nach der Auflösung wird beobachtet

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+2,32^\circ \cdot 1,0170}{1 \cdot 0,8204 \cdot 0,1024} = +28,09^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Allmählich geht aber die Drehung zurück und wird schließlich sogar negativ. Bei 15–20° war in einem Versuch der Endwert nach etwa 8 Tagen erreicht mit $[\alpha]_D = -18,6^\circ$. Temperaturerhöhung, ebenso Zusatz von Wasser und besonders von Pyridin wirkten wie in anderen ähnlichen Fällen stark beschleunigend auf den Vorgang. Darum ist es notwendig, wenn man reines α -Triacetat aus der Acetobromverbindung bereiten will, jede längere Erwärmung zu vermeiden und die ganzen dafür erforderlichen Operationen möglichst rasch und, soweit zugänglich, bei Eistemperatur auszuführen.

Bewahrt man Lösungen des α -Acetats auf, bis ihre Drehung sich nicht mehr ändert, so läßt sich aus der Lösung durch Verdunsten ein schön krystallisiertes Präparat abscheiden, das noch dieselbe Zusammensetzung, aber ein anderes Drehungsvermögen als das Ausgangsmaterial hat. Es wird β -Triacetat genannt. Es krystallisiert in Stäbchen. Der Schmelzpunkt ist recht unscharf. Schon gegen 100° tritt Sinterung ein, die weiterhin stark zunimmt; aber erst bei 115° erfolgt unter kräftiger Gasentwicklung, doch ohne Verfärbung völlige Verflüssigung. Die Löslichkeit ist ähnlich wie bei der α -Form. Nur Wasser löst erst in der Wärme leicht, und beim Erkalten krystallisiert aus der nicht zu verdünnten Lösung wieder ein großer Teil in konzentrisch angeordneten Nadelchen.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-1,670^\circ \cdot 1,5751}{1 \cdot 0,8223 \cdot 0,1652} = -19,4^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Mutarotation wurde an dem β -Acetat in keinem Fall beobachtet. Dies in Verbindung mit dem unscharfen Schmelzpunkt des Präparates läßt es mehr als zweifelhaft erscheinen, daß die als β -Verbindung bezeichnete Form des Triacetates als einheitliche Substanz mit dem zuvor beschriebenen α -Acetat in Parallele gesetzt werden darf. Vielleicht handelt es sich um eine Mischung des α -Acetats mit einer noch unbekannten, stärker linksdrehenden isomeren Form.

Tetraacetyl-rhamnose ¹⁾ $C_{14}H_{20}O_9$ (Mol.-Gew. 332,23). 100 g krystallisierte Rhamnose werden in 400 cem warmem Pyridin gelöst, die auf 0° abgekühlte Flüssigkeit unter steter Eiskühlung allmählich mit 400 cem Essigsäureanhydrid versetzt und das Gemisch noch 20 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Beim Eingießen der Lösung in 2 l Eiswasser fällt jetzt ein zähes Öl aus. Man nimmt es mit Äther auf, behandelt die ätherische Lösung zur Entfernung von Pyridin und Essigsäure erst mit Schwefelsäure, dann mit Kaliumbicarbonatlösung und wäscht schließlich mit Wasser. Nach dem Trocknen mit Chlorealcium wird der Äther verdampft. Hierbei hinterbleibt ein hellgelb gefärbter Sirup in einer Menge von 135 g (etwa 75% der Theorie), der ohne weiteres für die Umwandlung in Acetobrom-rhamnose verwandelt werden kann.

Ab und zu gelingt es, einen geringen Teil des Präparates krystallisiert zu erhalten. Durch Behandlung mit einem Gemisch von Äther und Petroläther befreit man die Krystalle von den großen Mengen des anhaftenden Sirups und kann sie dann ohne Schwierigkeit aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren

$$[\alpha]_D^{30} = \frac{+2,048^\circ \cdot 2,2554}{1 \cdot 1,548 \cdot 0,2144} = +13,92^\circ \text{ (in Acetylen-tetrachlorid).}$$

¹⁾ E. Fischer, Max Bergmann und Artur Rabe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 2370 [1920].

Farblose, gut ausgebildete Prismen vom Schmelzp. 98—99°. Sie lösen sich leicht in Methylalkohol, Aceton, Essigester, Eisessig, Chloroform, Benzol, warmem Äther, warmem Alkohol und heißem Petroläther, beträchtlich auch in heißem Wasser.

α -Tetraacetyl-rhamnose (1-Rhamnose- α -tetraacetat¹⁾ $C_6H_8O(O \cdot COCH_3)_4$. Sie ist neben anderen Stoffen gleicher Zusammensetzung in dem sirupösen Produkt enthalten, das man bei der Acetylierung der Rhamnose erhält. Aber die Abtrennung von den Isomeren ist hier so schwierig, daß sie selten gelingt. Umständlicher, aber sicherer ist ihre Gewinnung aus dem schon beschriebenen Triacetat vom Schmelzpunkt 98°.

Hierfür werden 2 g reine α -Triacetyl-rhamnose mit einem auf 0° gekühlten Gemisch von je 1,5 ccm trockenem Pyridin und frisch destilliertem Essigsäureandrydrid übergossen, durch kurzes Schütteln in Lösung gebracht und die farblose Flüssigkeit 20 Stunden bei 0° aufbewahrt. Meist haben sich dann schon rosettenförmige Krystalldrüsen ausgeschieden. Beim Eingießen in 20 ccm Eiswasser fällt noch ein Öl aus, das aber beim Reiben auch schnell völlig krystallinisch erstarrt. Nach zweistündigem Stehen bei 0° wird abgesaugt und nochmals mit Eiswasser verrieben. Die Ausbeute an diesem farblosen, krystallisierten Präparat beträgt 1,85 g oder etwa 80% der Theorie.

Zur völligen Reinigung wird das Rohprodukt in 10 ccm heißem 50proz. Alkohol gelöst. Bei langsamem Abkühlen krystallisiert das Tetraacetat in hübschen, konzentrisch angeordneten Prismen, deren Abscheidung durch kurzes Aufbewahren bei 0° vervollständigt wird. Es schmilzt bei 98—99°, zeigt bei der optischen Untersuchung $[\alpha]_D^{25} = +13,75^\circ$ (in Acetylentetrachlorid) und entspricht auch sonst der oben gegebenen Beschreibung.

Rhamnose-isoamylmercaptal²⁾. Krystalle aus verdünntem Alkohol; Schmelzp. 108 bis 110,5°.

Rhamnose-m-tolylhydrazon³⁾ $C_{13}H_{20}O_4N_2$. Krystalle aus 50proz. Alkohol, Schmelzp. 134° (vielleicht zu niedrig). Leichter löslich als die Arabinoseverbindung.

Rhamnose-p-Tolylhydrazon⁴⁾ $C_{13}H_{20}O_4N_2$, bildet sich aus p-Tolylhydrazin und Rhamnose beim Erwärmen mit 20 Teilen Alkohol. Farblose Blättchen aus Alkohol; Schmelzp. 166°, Löslichkeit wie bei l-Arabinose-p-tolylhydrazon; nach dem Umkrystallisieren aus Wasser sinkt der Schmelzpunkt auf 163°.

Rhamnose-Cyclohexylhydrazon⁵⁾. Nadeln. Schmelzp. 123—124°; $[\alpha]_D = +7,37^\circ$ (0,4071 g in 10 ccm Wasser).

Rhodeose (Bd. II, S. 309).

Zusammensetzung und Konstitution⁶⁾.

Derivate: Rhodeose-d-amylmercaptal²⁾. Schmelzp. 136—138,5°, Krystalle aus Alkohol.

Rhodeose-isoamylmercaptal²⁾. Schmelzp. 151,0—152,0, Krystalle aus Alkohol.

Rhodeose-äthylmercaptal²⁾. Schmelzp. 167—168,5°, Krystalle aus Alkohol und Wasser.

Rhodeose-äthylmercaptal²⁾. Schmelzp. 191—191,5°, Krystalle aus Alkohol.

Rhodeoseoxim⁷⁾. Entsteht aus der Rhodeose in wässriger Lösung mittels Hydroxylamin; Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 188—189°; ziemlich wenig löslich in Wasser; $[\alpha]_D =$ etwa $+13,2^\circ$ (in Wasser, 1,0147 g Substanz in 250 ccm Lösung).

Pentaacetylderivat des Rhodeoseoxims $CH_3 \cdot [CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3]_4 \cdot CH : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Tetraacetyl-rhodeonsäurenitrils. Krystalle

¹⁾ Emil Fischer, Max Bergmann und Artur Rabe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 2375 [1920].

²⁾ E. Votoček und V. Veselý, Zeitschr. f. Zuckerindustrie Böhmens **40**, 207—211 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 602.

³⁾ A. W. van der Haar, Rec. trav. chim. Pays-Bas **39**, 191—193 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 831.

⁴⁾ A. W. van der Haar, Rec. trav. chim. Pays-Bas **36**, 346—351 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 602.

⁵⁾ N. Kishner, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Gesellschaft **46**, 1409 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 1111.

⁶⁾ E. Votoček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 35 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 375.

⁷⁾ Emil Votoček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 35—42 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 375; Zeitschr. d. Vereins Zuckerindustrie Böhmens **43**, 572 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 812.

aus Wasser, 115—116°; reduziert ammoniakalische Ag-Lösung erst auf Zusatz von NaOH. Spaltet beim Kochen mit 20 proz. KOH keine Blausäure ab. Bei der Destillation mit 12 proz. HCl entsteht Methylfurfuröl.

Diphenylmethandimethyldihydrizon der Rhodosee¹⁾ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}:\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{OH}$. Aus Rhodosee und Diphenylmethandimethyldihydrizin in verdünnter Essigsäurelösung. Schwachgelbe Krystalle aus Pyridin + absolutem Alkohol; Schmelzp. 218° (Zers.).

d-Isorhamnose (Isorhodosee, Epifucose) (Bd. II, S. 310; Bd. VIII, S. 118).

Darstellung: Wird durch indirekte Epimerisation der Fucose dargestellt, d. h. durch Umlagerung der Fuconsäure mittels Pyridins und Reduktion des Lactons der erhaltenen Isorhodonsäure mit Natriumamalgam²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mit alkoholischer α -Naphthollösung und konzentrierter Schwefelsäure gibt d-Isorhamnose eine fuchsinrote Färbung; mit Aceton und konzentrierter Salzsäure im Wasserbade erwärmt eine kirschrote Färbung. Mit 12 proz. Salzsäure destilliert entsteht Methylfurfuröl³⁾. Reagiert mit Diphenylmethandimethyldihydrizin nicht⁴⁾.

Derivate: d-Isorhamnose-oxim⁴⁾ läßt sich auf üblichem Wege nicht gewinnen. — Daraus folgert Votoček, daß das Verhalten von d-Isorhamnose sich scharf von dem der anderen Methylpentosen, insbesondere Rhamnose, Fucose und Rhodosee unterscheidet.

Digitoxose (Bd. II, S. 278; Bd. VIII, S. 119).

Darstellung⁵⁾: Digitoxin wird mit alkoholisch wässriger Salzsäure oder Schwefelsäure übergossen, das Digitoxigenin abgetrennt und die Mutterlauge mit Natriumcarbonat oder Bariumcarbonat neutralisiert, eingedunstet und mit Aceton extrahiert. Der Acetonrückstand wird mit Essigäther behandelt, wobei Digitoxose krystallisiert zurückbleibt, während ein Öl (Siedepunkt 113° bei 13 mm, Ausbeute 24% des Digitoxins, reduziert nicht Fehlingsche Lösung, ist der Substanz, die aus Digitoxin beim Erhitzen heraussublimiert, ähnlich) in Lösung geht.

Nachweis: Durch Überführung in Digitoxinsäure und Abscheidung desselben als Phenylhydrazid⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften⁵⁾: Schmelzpunkt 107°.

Die Oxydation von Digitoxose mit Salpetersäure wird folgenderweise durchgeführt: 1 Teil Digitoxose wird im Rundkolben, der in schräger Stellung in ein Wasserbad eingehängt ist, mit 5 Teilen verdünnter Salpetersäure (1,2) zunächst 12 Stunden auf 30—32°, dann 24 Stunden auf 50°, hierauf rasch auf 70° und schließlich auf 90° (70—90° etwa 10 Stunden lang) erwärmt, hierauf wird die meist zum dünnen Sirup gewordene Mischung mit Wasser bis auf 40 Teile verdünnt, auf kochendem Wasser angewärmt, mit Calciumcarbonat (3 g auf je 5 g Zucker) versetzt, 1½ Stunden auf dem Heiztrichter gekocht, kochend heiß filtriert und die gelbgefärbte Lösung bei 35° langsam verdunstet bis zum etwa siebenfachen Gewichte des oxydierten Zuckers. Hierbei entstehen allmählich tafel- oder säulenförmige Krystalle, bestehend aus mesoweinsaurem Calcium, sie werden nach 24 Stunden abfiltriert. Ausbeute ziemlich konstant 0,35 g aus 5 g Digitoxose. Das Filtrat vom mesoweinsaurem Calcium wird allmählich mit dem gleichen Gewichte 95 proz. Alkohols vermischt, der entstandene amorphe Niederschlag nach 12—24 Stun-

¹⁾ Emil Votoček, Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft **50**, 35—42 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 375; Zeitschr. f. Zuckerindustrie Böhmen **43**, 574 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 1047.

²⁾ E. Votoček und J. Červený, Zeitschr. f. Zuckerindustrie Böhmens **42**, 215—217 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 267.

³⁾ J. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 42—43 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 376.

⁴⁾ E. Votoček, Zeitschr. f. Zuckerindustrie Böhmens **43**, 572 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 812.

⁵⁾ M. Cloetta, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **88**, 113 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 453.

⁶⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 656 [1908].

den filtriert. Der Niederschlag besteht in der Hauptsache aus dioxyglutarsaurem Calcium. — Aus dem Filtrate kann man noch etwas digitoxonsaures Calcium gewinnen¹⁾.

Das Verhalten gegen Fehlingsche Lösung und ähnliche Lösungen haben Milius und Schoorl²⁾ untersucht.

Digitalose.³⁾

Ist wahrscheinlich eine Methoxypentose.

Derivate: Digitalonsäurelacton. Wird weder durch Emulsin noch durch Invertase angegriffen.

Cymarose.⁴⁾

Mol.-Gewicht: (162,14).

Zusammensetzung: 51,81% C; 8,70% H



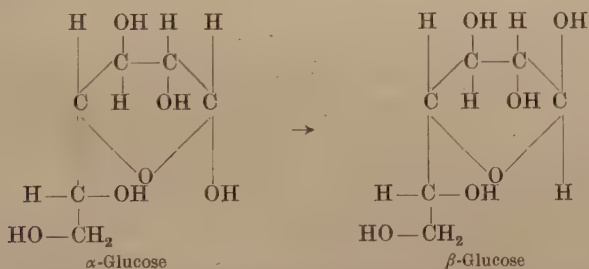
Bildung: Entsteht bei der Hydrolyse des Cymarins. Das Filtrat des Cymarigenins (s. bei Cymarin) wird fünfmal mit Chloroform ausgeschüttelt, mit Silbercarbonat von der Salzsäure befreit und im Vakuum bei 36° eingedampft. Zur Reinigung wird der Sirup mehrmals mit Äther ausgekocht, wobei der Zucker in den Äther übergeht. Aus der ätherischen Lösung wird durch Petroläther der Zucker gefällt.

Eigenschaften: Farblose Prismen vom Schmelzp. 88°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, schwer löslich in Äther, Chloroform, unlöslich in Petroläther und Benzol. Reduziert Fehlingsche Lösung. Cymarose gibt keinen Osazon, gibt bei der Oxydation Essigsäure, besitzt also dieselbe Struktur wie Digitoxose. Cymarose soll der Methyläther der Digitoxose sein.

5. Hexosen.

d-Glucose (Bd. II, S. 311; Bd. VIII, S. 119).

Konstitution: α -Glucose soll nach Böeseken⁵⁾ folgende Konstitution haben, zum Unterschied von β -Glucose. Diese Symbole werden gefolgert aus den Leitfähigkeitsmessungen der Borsäurelösungen.



Auf Grund der Untersuchungen von Pictet⁶⁾ kann man mit großer Wahrscheinlichkeit aussprechen, daß Glucosan das Andrydrid der α -Glucose, und Lävoglucosan das Anhydrid der

¹⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 334—349 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 1317.

²⁾ H. C. Milius und N. Schoorl, Pharmac. Weekblad **53**, 1249 [1914]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 896.

³⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 701 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1148.

⁴⁾ A. Windaus und L. Hermanns, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 979—990 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 227.

⁵⁾ J. Böeseken, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 2612 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1855.

⁶⁾ Amé Pictet, Helv. chim. act. **3**, 649 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 879.

zuweisen, in *Tropaeolum* und *Vitis* betrug sie 0,5 bzw. 1% am Tage. Da Glucose im Stoffwechsel der Pflanze schneller verbraucht wird, so übertrifft die Fructose in der Regel die Glucose, ausgenommen bei *Musa* und bei *Cucurbita* in der Nacht. Während der stärksten Assimilationszeit ist der Gehalt an Disaccharid (Rohrzucker) durchweg höher. Monosen in größerer Menge rühren von einer nachträglichen Spaltung des zuerst gebildeten Disaccharids her¹⁾. Im alkoholischen Extrakt des Ragweed-(*Ambrosia*-) Pollens Glucose 1,6%²⁾. In fünfzehn amerikanischen Apfelsorten: im Saft 0,5—3,5%, in Prozent des Gesamtzuckers 5,0—37,6%. — In fünf französischen Cideräpfeln im Saft 1,5—2,7%, in Prozent des Gesamtzuckers 12,3—23,7. — In dem Apfelsaft herrscht überall Fructose vor³⁾. In den Knollen der süßen Kartoffeln⁴⁾. In den holzigen Organen des Maulbeerbaumes 2,65—4,79%⁵⁾.

Klason⁶⁾ bestimmte in den Sulfitaläugen, nach Entfernung des lignosulfonsauren Calciums mit α -Naphthylaminsulfat, den Gehalt an Glucose als zuckersaures Kalium zu 7,9%.

Bei Ziege, Rind und Kaninchen wurden die Blutkörperchen frei von Glucose gefunden, während sie beim Hunde kleine Mengen (etwa $\frac{1}{3}$ vom Plasma) und beim Menschen etwa $\frac{1}{4}$ von der Konz. im Plasma enthalten. Wird Glucose zum Blute der genannten Tierarten zugefügt, so bleibt die ganze Menge im Plasma, das Blutkörperchenhäutchen muß also bei diesen Tieren für Glucose undurchlässig sein. Diese Undurchlässigkeit wird durch Behandlung mit Formaldehyd aufgehoben⁷⁾. Der Zuckergehalt des Plasmas ist gewöhnlich etwas höher als der der roten Blutkörperchen. Dieser Unterschied verschärft sich bei steigendem Blutzuckergehalt. Dagegen ändert sich das Verhältnis nicht bei Exstirpation des Pankreas, den verschiedenen Graden von Diabetes, Lipämie, Acidosis, körperlichen Übungen, Kälte, bei wechselnder Nierendurchlässigkeit für Zucker⁸⁾.

Jeder Harn enthält geringe Zuckermengen; auch beim Nichtdiabetiker kann nach Kohlendhydratzufuhr der Zuckergehalt bis auf 0,1% steigen⁹⁾. Als reduzierende Substanz im Urin von Kindern, die an Ernährungsstörungen leiden, war Glucose zu finden¹⁰⁾. Glucosegehalt im Blute des Neugeborenen¹¹⁾. Es wurde im Urin der Neugeborenen vor der Aufnahme von Nahrung regelmäßig 0,07 bis 0,08% Glucose (?) gefunden¹²⁾. Die Chyluscyste des Mesenteriums enthält keine Glucose¹³⁾.

Bildung (Bd. VIII, S. 122): Das erste Assimilationsprodukt der Braunalgen ist Glucose: 0,1—0,2% der Trockensubstanz, bei einigen Braunalgen wird die Glucose in ein dextrinähnliches Kohlenhydrat das Laminarin (siehe dort) kondensiert¹⁴⁾. Bei der Hydrolyse der Schleimstoffe von *Laminaria flexicaulis* mit 5proz. HCl erhält man zwei Zucker, die nach ihren Osa- zonen als Glucose und Galaktose angesprochen werden können¹⁵⁾. Getrocknete Meeresalgen (Laminarien) enthalten 40% lösliches Kohlendhydrat, das durch Hydrolyse vollständig in Glucose verwandelt wird¹⁶⁾. Spaltungsprodukt bei der Hydrolyse durch Schwefelsäure des in Ce-

1) W. Gast, Zeitschr. f. physiol. Chemie **99**, 1—53 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1009—1011.

2) Frederick W. Heyl, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1470—1476 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 40.

3) John E. Eoff jr., Journ. of industr. a. engin. chem. **9**, 587—588 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 838.

4) K. Miyake, Journ. of Biolog. Chem. **21**, 503 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 713.

5) Luciano Pigorini, Arch. di Farmacol. sperim. **23**, 187—192 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 59.

6) Peter Klason, Svensk Pappers-Tidning, Nr. 14; Papierfabrikant **15**, 641—644 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 894.

7) R. Ege, Biochem. Zeitschr. **111**, 189 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 309.

8) Mary B. Wishart, Journ. of Biolog. Chem. **44**, 563 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 309.

9) H. Ruoff, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 131—164 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 879.

10) Oscar M. Schloß, Arch. f. Pediatr. **37**, 393—394 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 514.

11) J. P. Sedgwick und Mildred R. Ziegler, Amer. Journ. of dis. of Children **19**, 429 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 898.

12) Frances Millikin, Amer. Journ. of dis. of Children **21**, 484—487 [1921]; Ausführl. Ref.: Ber. ges. Physiol. **8**, 298 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 373.

13) René Morlot und Léon Jennesseaux, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **85**, 523—526 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1507.

14) Harald Kylin, Berichte d. Deutsch. bot. Gesellschaft **36**, 10—19 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 36.

15) Z. Gruzewska, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **173**, 52—54 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 48.

16) Louis Lapicque, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **167**, 1082—1085 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 1050.

traria islandica vorkommenden Dextran¹⁾. Ist in der Mutterlauge der Mykose, gewonnen aus dem alkoholischen Auszug von *Leucites sepiaria* Sw. und *Panus stypticus* Bull. enthalten. — Ist hauptsächlich Spaltungsprodukt der Membransubstanz des ersten Pilzes. — Ist ein begleitendes Spaltungsprodukt bei der Hydrolyse des Viscosins, gewonnen aus dem wässrigen Auszuge von *Exidia auricula Judae* Fr.²⁾

Gaertner³⁾ fand die Bestätigung der Behauptung Ernests⁴⁾, daß Glucose die einzige Komponente der Rübenzellulose sei. Die Untersuchung ergab, daß das Rübenmark zu 26—27% aus Glucosezellulose besteht, was mit der Stammerschen Holzfaserzahl von 26,5% übereinstimmt, während die Angabe von Ernest, von 50% Ausbeute an Cellulose sich zu hoch erwies. In Fäulnis übergegangene Zuckerrüben enthalten nach Votoček⁵⁾ Glucosane, die bei der Hydrolyse Glucose liefern. Getreidestroh liefert bei zweistündigem Erhitzen mit 10proz. Schwefelsäure auf 130° etwa 32% Zucker, neben 60% Cellulose⁶⁾. Bildet sich bei der Einwirkung von Pankreasamylase, Malzamylase, Takadiastase und Amylase auf lösliche Stärke⁷⁾. Bei der Hydrolyse des Solanins aus *Solanum sodomaeum*⁸⁾. — Die bei der Spaltung der Äsculin- und Äsculininsäure erhaltenen Zucker erwiesen sich als ein Gemenge von Mannose und Glucose⁹⁾.

Fructose wird in den künstlich durchströmten Hundelebern mit großer Geschwindigkeit zu Glucose umgewandelt. Die Ergebnisse von Embden, Schmitz und Wittenberg¹⁰⁾ werden in diesem Sinne ergänzt¹¹⁾. In der künstlich durchströmten Phlorrhizinleber von Hunden ging d-Sorbit in ein Gemisch von d-Fructose und d-Glucose über¹²⁾. Phlorrhizinisierte Hunde wurden mit Hunde- und Kaninchenmuskel gefüttert; der Harn wurde auf seinen Gehalt an Glucose und an Stickstoff untersucht. — 100 g verfütterter Muskelproteine vom Hund lieferten 56,3 g Glucose, 100 g verfütterter Muskelproteine von Kaninchen etwa 60 g Glucose¹³⁾. Kann direkt aus den Fetten und indirekt aus den Eiweißkörpern entstehen¹⁴⁾. Das Muskelgewebe zeigt die Fähigkeit, Glucose, wahrscheinlich aus Proteinen, zu synthetisieren¹⁵⁾.

Die an den isolierten Lebern phosphorvergifteter Hunde durch Milchsäure-, Zucker- und Acetonbestimmungen festgestellten Stoffwechselstörungen zeigen sich in einer Störung der Zuckerbildung aus Milchsäure, welche an den phosphorvergifteten Hundelebern ausbleibt. Dieselbe Störung zeigt sich auch an pankreas- und phlorrhizindiabetischen Hundelebern. Gleichzeitig besteht an phosphorvergifteten Lebern auch eine Störung des Fettstoffwechsels¹⁶⁾.

In der künstlich durchbluteten Leber phlorrhizindiabetischer Hunde erfolgt bei Durchströmung mit Ringerlösung keine merkliche Zuckerbildung, jedoch wenn Milchsäure zugesetzt wird. Glykolaldehyd und Glycerinsäure steigern die Zuckerbildung nicht. Demnach wäre ausgeschlossen, daß die in der überlebenden Leber stets beobachtete Bildung von Zucker aus Milch-

¹⁾ O. Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **94**, 227—270 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 779 bis 781.

²⁾ Julius Zellner, Monatshefte f. Chemie **38**, 319—330 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 1043.

³⁾ Hermann Gaertner, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerindustrie **1919**, 233—272 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 577.

⁴⁾ Ernest, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1947 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 284.

⁵⁾ Emile Votoček, Bull. de la Soc. chim. di France [4] **29**, 409—413 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 956.

⁶⁾ F. Scurti und G. Drogoul, Staz. sperim. agrar. ital. **52**, 490—496 [1919]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 905.

⁷⁾ H. C. Sherman u. P. W. Punnet, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 1877—1885 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1124.

⁸⁾ Giuseppe Oddo und Marcello Cesaris, Gazz. chim. ital. **44**, I, 690 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1156.

⁹⁾ Georges Masson, Bull. des sciences pharmacol. **25**, 65—72 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 40.

¹⁰⁾ Embden, Schmitz und Wittenberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **88**, 210—425 [1913].

¹¹⁾ S. Isaac, Zeitschr. f. physiol. Chemie **89**, 78—90 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1001.

¹²⁾ Gustav Embden und Walter Griesbach, Zeitschr. f. physiol. Chemie **91**, 251—286 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 421.

¹³⁾ N. W. Janney und F. A. Csonka, Journ. of Biolog. Chem. **22**, 203 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 964.

¹⁴⁾ Raphael Dubois, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 689—691 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 113.

¹⁵⁾ R. Hoagland u. C. Mansfield, Journ. of Biolog. Chem. **31**, 501 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 741.

¹⁶⁾ S. Isaac, Zeitschr. f. physiol. Chemie **100**, 1—33 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 402.

säure über Glykolaldehyd oder Glycerinsäure als Zwischenstufe verläuft. Die Ansicht wird gestützt, daß die Milchsäure sich in eine Triose umlagert, von der dann 2 Mol. sich zu einer Hexose zusammenlagern. Brenztraubensäure bedingt in der Phlorrhizinleber keine Steigerung der Zuckerbildung¹⁾).

Beim Stehen von Milchdrüsenextrakt entsteht d-Glucose; diese kann sich in Fructose, diese in Galaktose verwandeln, die durch Wirkung einer Galaktosidoglucose mit noch vorhandener oder aus d-Fructose zurückgebildeter d-Glucose zu Milhzucker vereinigen kann. Die Bildung der Glucose in Milchdrüsenextrakt beruht nicht auf einer Glucosidspaltung²⁾.

Gewinnung von d-Glucose aus Pentaacetyl- β -glucose durch Natriumalkoholat³⁾.

Darstellung (Bd. II, S. 313; Bd. VIII, S. 122): Zusammenfassende Darstellung der geschichtlichen Entwicklung der Verarbeitung von Kartoffel- und Maisstärke auf Glucosesirupe und insbesondere auf kristallisierte, anhydrierte Glucose von fast 100% Reinheit⁴⁾. Verfahren zur Wiedergewinnung der Salzsäure bei der Glucoseherstellung siehe Engl. Pat. 154 170⁵⁾. Darstellung aus Holz und anderen cellulosehaltigen Stoffen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrolyse des Holzes oder anderer cellulosehaltiger Stoffe mit Salzsäure bzw. Schwefelsäure unter gleichzeitigem Zusatz geringer Mengen, als Katalysator wirkender Säure durchführt⁶⁾. Verfahren zur Herstellung von Glucose aus Holzstoff⁷⁾.

Um die Holzverzuckerung nach D.R.P. 309 150 wirtschaftlicher zu gestalten, erfolgt die Wiedergewinnung der Schwefelsäure nach einem Kombinationsverfahren, indem sie zunächst durch Fällen mittels CaCO_3 als CaSO_4 von der Zuckerlösung getrennt und dann erst durch doppelte Umsetzung in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und CaCO_3 übergeführt wird. Ein Teil der H_2SO_4 kann vor der Behandlung mit CaCO_3 mit NH_3 neutralisiert werden. Der bei dem Verfahren erhaltene CaCO_3 dient zur Neutralisation frischer schwefelsaurer Zuckerlösungen, während die dabei frei werdende CO_2 wiederum bei der Umsetzung des Gipses verwendet wird⁸⁾. Holz und andere vegetabilische Substanzen werden bei einer Temperatur, die 140° nicht übersteigt, vorzugsweise bei 70° — 100° der Hydrolyse mittels einer Säure unterworfen⁹⁾.

Irvine und Soutar¹⁰⁾ konnten durch Hydrolyse von Cellulose 85% der Theorie an reiner, kristallisierter Glucose isolieren.

Darstellung von reiner Glucose. 500 g Kornzucker des Handels werden in 2,5 l kaltem Wasser gelöst, mit 20—30 g Entfärbungskohle einige Minuten geschüttelt, auf 97° erhitzt, durch Zusatz einiger Tropfen Phosphorsäure eben sauer gegen Lackmus gemacht, durch Asbest filtriert und in Glas unter vermindertem Druck bis zu 70—75% Gehalt an fester Substanz eingengt. Dann wird auf 1 Teil Sirup 1 Teil Essigsäure zugefügt und in einem mit reinen Glucosekristallen geimpften Glasgefäß unter gelegentlichem Rühren zur Krystallisation gebracht. Diese beginnt fast sofort, während die Lösung noch warm ist; zweckmäßig wird nach einiger Zeit noch 1 Teil Essigsäure eingerührt, um das Produkt in losen Krystallen zu erhalten. — Die dicke Krystallmasse wird schließlich abgesaugt, zunächst mit Essigsäure, dann mit 95proz. Alkohol und schließlich mit absol. Alkohol gewaschen und im Vakuum bei 50° , dann im Verlaufe von 1—2 Stunden auf 70° steigend getrocknet. Ausbeute 300—350 g wasserfreie Glucose; diese ist eine Mischung der α - und β -Form, das Verhältnis beider hängt von der Temperatur ab, bei der die Krystallisation erfolgt, und von der Geschwindigkeit, mit der sie fortschreitet. Läßt man den Sirup bis nahe 0° kommen, ehe die Impfung und das Rühren erfolgt, so sind beide

¹⁾ Karl Baldes u. Fritz Silberstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **100**, 34—53 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 405.

²⁾ F. Röhm ann, Biochem. Zeitschr. **93**, 237—252 [1919]; Chem. Centralbl. **1919** I, 671.

³⁾ Emil Fischer und Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 829 bis 854 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 1009.

⁴⁾ Chr. E. G. Porst, Sugar **23**, 380—381 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 963.

⁵⁾ D. Terrine und M. Levy, Englisches Patent 154 170; Chem. Centralbl. **1921**, II, 452.

⁶⁾ A. Classen, Engl. Patent 518 140 [1919]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 356.

⁷⁾ A. Classen, Engl. Patent 164 329 [1921]; Zusatzpatent zu Engl. Patent 142 840; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 875.

⁸⁾ Zellstoffabrik Waldhof und Valentin Hottenroth, D.R.P. 340 212, Kl. 89i vom 12. Dez. 1919, ausgegeb. 3. Sept. 1921; Zusatzpatent zum D.R.P. 309 150; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1040.

⁹⁾ S. F. Acree, Engl. Pat. 160 776 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 199.

¹⁰⁾ James Colquhoun Irvine und Charles William Soutar, Journ. of Chem. Soc. London **117**, 1489—1500 [1921]. Chem. Centralbl. **1921**, I, 729.

zu etwa gleichen Teilen in den erhaltenen Krystallen vorhanden; geschieht es dagegen, während der Sirup noch heiß ist, so übersteigt bei weitem die β -Glucose¹⁾.

Nachweis (Bd. II, S. 313; Bd. VIII, S. 122): Zum Nachweis von Glucose im Harn hat sich ein Lactatreagens bewährt: I. 100 g Na_2CO_3 wasserfrei, 450 g (30%) Lactat in 800 ccm Wasser. II. 17,3 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 200 ccm Wasser. Man nimmt 2 ccm Lösung I und 1 ccm Lösung II²⁾. Außer Glucose reduzieren alkalische Ditratatlösung auch zufällig im Harn anwesende Stoffe, wie Antipyrin, Sulfonal, Salol; ferner tritt Reduktion nach Genuß von Rhabarber auf, eine sofortige Reduktion kann auch durch H_2S bedingt sein, bleibt aber dann aus, wenn man den mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuerten Harn vor dem Zusatz des Reagenses aufgeköcht hat³⁾.

Ruoss⁴⁾ empfiehlt bei der Methode von Worm-Müller⁵⁾ die Verdünnung der Harne vom spez. Gewicht 1,020 und die Anwendung von Glycerinkupferlösung. Zu 5 ccm Harn werden nach $\frac{1}{2}$ minutigem Sieden ein Gemisch von 2,5 proz. CuSO_4 Lösung + $2\frac{1}{2}$ ccm einer 15 proz. NaCl-Lösung, die 5 % NaOH enthält + 4 Tropfen reinen Glycerins in entsprechender Menge (Tabelle!) gegossen; wenn nach dem Umschwenken Trübung erst nach längerem Stehen eintritt, so ist Zucker nur in Spuren vorhanden. Diabetes liegt vor, wenn der Zucker 4 Stunden nach kohlendhydratreicher Nahrung gleich oder mehr als 0,1% im Harn ist. Die Worm-Müllersche Reaktion wird, weil sie etwas zu empfindlich, deshalb mit 1 : 3 verdünntem Harn ausgeführt. Eine stabile Glycerinlösung erhält man aus 3,46 g CuSO_4 + 15 ccm Glycerin + 10 g NaOH + etwa 15 g NaCl in 100 ccm Wasser. Davon verwendet man 1 ccm auf 5 ccm Harn.

Die Zuckerprobe mit Orthonitrophenylpropionsäure im Harn wird durch andere in Betracht kommende, reduzierende Substanzen nicht gestört, ist aber für klinische Zwecke zu empfindlich. Nach Behandeln mit Bleiacetat ist sie in allen Fällen positiv, nach Behandlung mit Mercurinitrat nur in der Hälfte der Fälle⁶⁾.

Nach T. Addis und E. Shevsky⁷⁾ ist zur Erreichung und Erhaltung der gleichmäßigen Temperatur von 100° bei der Pikratmethode der Autoklav auch durch ein gleichmäßig geheiztes einfaches, geschlossenes Gefäß (elektrische Kaffeemaschine) ersetzbar.

Bei der Glucosebestimmung⁸⁾ ist in den Lösungen von Glucose und Pikrat die Intensität der Färbung mit dem Glucosegehalt auch nur in dem Falle annähernd proportional, wenn 10 proz. Na_2CO_3 -Lösung zugegeben wird und das Erhitzen mit 0,8 proz. Pikrinsäure bei 100° 45 Minuten lang erfolgt⁹⁾. Bei erhöhter Temperatur ist die Intensität der Farbe stärker.

George E. Éwe¹⁰⁾ verglich die Empfindlichkeit der Fehling-, Phenylhydrazin- und Nylanderprobe für den Nachweis von Glucose im Harn. Der Nachweis von Glucose im Harn mittels Nylanders Reagens wird bei üblicher Ausführung unsicher, sofern der Gehalt der Lösung an Glucose weniger als 0,5% beträgt. Die Probe mit Phenylhydrazin ergibt ein positives Resultat bis zu einem Gehalt der Lösung von 0,0025% Glucose, sofern man die Flüssigkeit abkühlen und noch $\frac{3}{4}$ Stunden stehen läßt. — Noch empfindlicher ist die Fehlingsche Probe, welche noch bei Harn mit 0,00125% Glucose eine erkennbare Reaktion ergibt¹⁰⁾.

m-Tolylhydrazin eignet sich zur Identifizierung von d-Glucose nicht¹¹⁾.

Die günstige Acidität für die Bildung des Glucosephenylosazons liegt bei $\text{p}_\text{H} = 4,0 - 6,0$, die günstigste bei 4,7. Maltose und Dextrin verzögern die Bildung des Glucosephenylosazons, Lactose noch mehr, Stärke hat geringen Einfluß. Die Reaktion erfordert mindestens 3 Stunden¹²⁾.

¹⁾ C. S. Hudson und J. K. Dale, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 320—328 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 79.

²⁾ Joh. Feigl, Biochem. Zeitschr. **81**, 14—79 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 23.

³⁾ O. Wentzki, Pharm.-Ztg. **66**, 862 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, II, 10.

⁴⁾ H. Ruoss, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 193—209 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 410; auch **101**, 131; Chem. Centralbl. **1918**, I, 898.

⁵⁾ Worm-Müller, Archiv f. d. ges. Physiol. **27**, 112 [1880].

⁶⁾ G. Quadri, Giorn. di chim. med. **2**, 344—348 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, II, 66.

⁷⁾ Addis und Shevsky, Journ. of Biol. Chem. **35**, 53—59 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 325.

⁸⁾ T. Addis u. A. E. Shevsky, Journ. of Biolog. Chem. **35**, 43—51 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 324.

⁹⁾ Benedict, Journ. of Biolog. Chem. **33**, 18 [1918].

¹⁰⁾ George E. Éwe, Amer. Journ. of Pharm. **91**, 717—720 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 518.

¹¹⁾ A. W. van der Haar, Rec. trav. chim. Pays-Bas **39**, 191—193 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 831.

¹²⁾ Ira D. Garard und H. C. Sherman, Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, 955—969 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 709.

Der Nachweis und die Bestimmung von Glucose neben anderen reduzierenden Zuckern in pflanzlichen Extrakten gelingt genau durch Überführung der Glucose in β -Methylglucosid. Zur Bestimmung in den Wacholderbeeren (*Juniperus communis* L.) wird der alkoholische Extrakt mit Essigester von Harzen befreit, der Rückstand in so viel Methylalkohol von 70 Gew.-% aufgelöst, daß eine Lösung von 4,188 g reduzierendem Zucker in 100 cem entsteht; durch Zusatz von Emulsin geht die Menge desselben in 15 Tagen auf 3,500 g zurück. Da das Gleichgewicht unter diesen Bedingungen nach Umwandlung von 82,6% Glucose erreicht ist, berechnet sich der Gehalt der Lösung zu 0,820 g und die Menge der Glucose im reduzierenden Zucker zu 19,5%. Mannose, Fructose, Arabinose stören die Bestimmung der Glucose nicht¹⁾. Werden Pflanzenteile nach den üblichen Methoden extrahiert und gereinigt, so kann man die Glucose nachweisen, indem man den Rückstand in 50 proz. Methylalkohol löst und auf je 100 cem Flüssigkeit 0,5 g Emulsin zufügt und bei 20° stehen läßt. Macht nach einigen Tagen der Rückgang im Drehungsvermögen halt, so muß neues Emulsin zugegeben werden; findet überhaupt kein Rückgang statt, so muß das Emulsin an Glucose, in Methylalkohol gelöst, geprüft werden. Schließlich muß das gebildete β -Methylglucosid isoliert und identifiziert werden²⁾. Nachweis und Charakterisierung der Glucose³⁾.

Nach Rogerson⁴⁾ ist der Rubnersche Nachweis für Glucose und Lactose nicht identisch, denn es geben die Reaktionen auch verschiedene andere Zucker.

Bestimmung (Bd. II, S. 314; Bd. VIII, S. 123): Die üblichen Verfahren zur Untersuchung und die Reinheitskriterien⁵⁾.

Reduktionstafeln bei der Bestimmung der Glucose mit Fehlingscher Lösung⁶⁾. Die Bestimmung von reduzierendem Zucker in Zuckersäften, die mit basischem Bleiacetat konserviert waren, gibt zu niedrige Werte. Man muß vor dem Abfiltrieren des Bleiniederschlags entbleien, am besten mit Oxalsäure⁷⁾.

Die Soxhlet-Fehlingsche volumetrische Zuckerbestimmungsmethode wurde von Carletti⁸⁾ modifiziert, indem der Endpunkt der Titration mit einem Tropfen Phenolphthalein und 2—3 Tropfen KCN-Lösung bestimmt wird. Im Falle noch vorliegenden Cuprisalzes entsteht eine starke Rotfärbung. Diese Reaktion ist sehr empfindlich.

Eine Mikromethode hat Richard Ege⁹⁾ ausgearbeitet. Zur Titration der Zuckerarten¹⁰⁾.

In der von Benedict zu seiner Zuckerbestimmung angewandten Lösung kann Kaliumrhodanid durch Natriumrhodanid ersetzt werden¹¹⁾. Wenn man in der von Folin und Mc Elroy¹²⁾ zur ihrer Zuckerbestimmung angewandten Lösung Kaliumrhodanid durch Natriumrhodanid ersetzt, so erhält man zu niedrige Werte. Sie werden korrekt, wenn man die Natriumrhodanidmenge etwas geringer wählt und nur halb so lange kocht, als es Folin vorschlägt. Haskins¹¹⁾ nimmt zu jeder Bestimmung 4 g einer Mischung, die 20 g Natriumrhodanid, 60 g trockne Soda und 100 g Dinatriumphosphat enthält.

Nach Bang¹³⁾ ist zur Mikrobestimmung der Glucose anstatt der Jodatlösung eine saure Jodsäurelösung zu benutzen. Das jodometrische Verfahren von Willstätter und Schudel¹⁴⁾

¹⁾ Em. Bourquelot und M. Bridel, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **170**, 631—635 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, II, 793.

²⁾ M. Bridel und R. Arnold, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **172**, 1434—1436 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1922**, II, 8.

³⁾ E. Bourquelot u. M. Bridel, *Journ. Pharm. et Chim.* [7] **22**, 209; *Chem. Centralbl.* **1920**, II, 792; **1920**, IV, 637.

⁴⁾ Harold Rogerson, *Biochem. Journ.* **9**, 245—252 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1916**, I, 1271.

⁵⁾ Carl Pfanstiehl und Robert S. Black, *Journ. of industr. a. engin. chem.* **13**, 685—687 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, IV, 1030.

⁶⁾ C. Bruhns, *Centralbl. f. Zuckerindustrie* **29**, 859 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, IV, 598.

⁷⁾ Joseph B. Harris, *Journ. of industr. a. engin. chim.* **13**, 925—926 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1922**, II, 39.

⁸⁾ Ottorino Carletti, *Boll. chim. Farm.* **52**, 147—148 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 190.

⁹⁾ Richard Ege, *Biochem. Zeitschr.* **87**, 77—91 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 72.

¹⁰⁾ E. Rupp und F. Lehmann, *Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- und Genußmittel* **37**, 162 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1919**, IV, 788. — E. Schowalter, *Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel* **38**, 221—227 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, II, 88.

¹¹⁾ Howard D. Haskins, *Journ. of Biolog. Chem.* **37**, 303—304 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1919**, IV, 40.

¹²⁾ Folin und Mc. Elroy, *Journ. of Biolog. Chem.* **35**, 513 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1919**, II, 7.

¹³⁾ Ivar Bang, *Biochem. Zeitschr.* **87**, 264 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 225.

¹⁴⁾ Willstätter u. Schudel, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **51**, 780 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 406.

konnte auch für die Bestimmung von 0,10—0,50 mg Zucker angepaßt werden, gibt aber bei Blut zu hohe Werte, offenbar durch Einwirkung des Hypojodits auf fremde Stoffe¹⁾.

Mikroreduktionsmethode. Die auf ein Papierstückchen mittels der Mikrotorsionswaage abgewogene zuckerhaltige Lösung wird in einem kurzen weiten Reagensrohr mit $2 \times 6,5$ cm der Extraktionslösung (160 g Kaliumchlorid, 1,5 g Uranylacetat, 0,75 cm 25proz. Salzsäure auf 1 l) ausgezogen. Die Lösung wird in einem Erlenmeyer mit 2 cm Cuprisulfatlösung (2,5 g Cuprisulfat, 0,36 g Kaliumjodat, 10 cm 20proz. Schwefelsäure oder Salzsäure auf 1 l) und 2 cm der Alkalilösung (75 g Kaliumcarbonat, 20 g Seignettesalz auf 1 l) versetzt und mittels der Bangschen Vorrichtung während 4 Minuten Dampf durchgeleitet. Dann wird mit 2 cm Salzsäure versetzt und das Dampfableitungsrohr entfernt, 5 Minuten nach der Ansäuerung gekühlt, 25 cm Wasser und 1 cm Jodlösung zugesetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat und Stärke titriert. Für 1 mg Glucose werden durchschnittlich 1 cm $\frac{1}{100}$ -N-Thiosulfatlösung verbraucht. Glucose läßt sich auch mit dem von Bang für die Fettbestimmung angegebenen Verfahren mittels Chromsäure bestimmen. Die Menge $\frac{1}{10}$ -N- H_2CrO_4 für 0,1 mg Glucose beträgt 0,123 cm²⁾.

Eine Nachprüfung des Bangschen Versuches ergab, daß der von ihm angegebene Faktor $f = \frac{1}{2,8}$, zur Berechnung des Glucoserestes nur bei Glucosemengen von 0,5 mg mit den tatsächlichen Verhältnissen genügend übereinstimmt. Es erscheint daher notwendig, für die Bestimmung des Blutzuckers eine empirische Reduktionstabelle aufzustellen³⁾. Holböll⁴⁾ kommt im Gegensatz zu Oppler⁵⁾ zu dem Resultat, daß die Bangsche Mikromethode zur Bestimmung der Glucose durchaus zuverlässig ist. Er empfiehlt nur ganz reine Reagenzien zu verwenden.

Das langsame Absetzen des Kupferoxyduls bei der maßanalytischen Bestimmung des Zuckers im Harn wird durch Mg-Salze sehr stark beschleunigt; deshalb werden folgende Lösungen empfohlen; I. Lösung 34,64 g $\text{CuSO}_4 + 5$ g MgSO_4 zu 500 cm Wasser; II. Lösung 13 g Seignettesalz + 60 g NaOH zu 500 cm Wasser⁶⁾.

Die Bestimmung von Zucker nach dem Verfahren von Bertrand wurde durch Schindler in dem Sinne abgeändert, daß er statt einer Asbestfilterröhre einen Gooch'schen Tiegel verwendet und die Ausführung derart gestaltet, daß die größtmögliche Schnelligkeit bei gleichzeitiger Ausführung mehrerer Analysen gewährleistet ist⁷⁾. Technik der genauen Bestimmung von geringen Mengen von Zucker mittels dem Bertrandschen Verfahren⁸⁾.

Die an sich beständige Fehlingsche Lösung wird durch Zusatz von Kaliumferrocyanid bei längerem Kochen vollständig reduziert. Die Zuckerbestimmungen unter Zusatz von Kaliumferrocyanid ergeben daher nur dann richtige Resultate, wenn bei der Einstellung der Lösung und bei der Bestimmung genau gleiche Bedingungen eingehalten werden⁹⁾.

Bruhns¹⁰⁾ hat ein Verfahren zur Messung des Kupfers bei Zuckerbestimmungen ausgearbeitet, bei dem der größte Teil des Jodkaliums durch Rhodankalium oder Rhodanammonium ersetzt wird. Cuprojodid setzt sich mit Rhodansalz schnell zu Rhodanür und Jodkalium um, so daß man statt großer Mengen des teuren Jodkaliums nur die geringe zum Eintritt der Reaktion notwendige Menge hinzuzusetzen braucht. Tafel und Arbeitsvorschrift wird gegeben¹¹⁾.

¹⁾ Ivar Bang, Biochem. Zeitschr. **92**, 344—346 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 474.

²⁾ D. G. Cohen Tervaert, Zeitschr. f. physiol. Chemie **110**, 41 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 461.

³⁾ B. Oppler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **109**, 57, **111**, 68 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 4; **1921**, IV, 982.

⁴⁾ Svend Aage Holböll, Biochem. Zeitschr. **113**, 200—209 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 951.

⁵⁾ B. Oppler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **109**, 57 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 4.

⁶⁾ D. Sidersky, Ann. chim. analyt. appl. **22**, 170 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 144.

⁷⁾ Bettinger, Bull. Assoc. Chim. de Sucr. et Dist. **35**, 111—113 [1918]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 196.

⁸⁾ Ch. O. Guillaumin, Journ. Pharm. et Chim. [7] **22**, 327—336 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 478; J. Rolle, Zeitschr. f. Spiritusindustrie **39**, 272 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 693.

⁹⁾ Ern. Cordonnier, Bull. des Sc. pharm. **21**, 137 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 314.

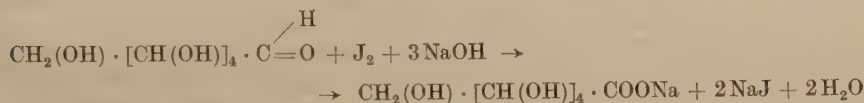
¹⁰⁾ G. Bruhns, Centralbl. f. Zuckerindustrie **27**, 767 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 18; Zeitschr. f. analyt. Chemie **59**, 337—359 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 507; Centralbl. f. Zuckerindustrie **29**, 34—35 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 508; Beyersdorfer, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerindustrie **1920**, 259 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 508.

¹¹⁾ G. Bruhns, Chem.-Ztg. **45**, 486—487 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 475.

Bestimmung von Glucose mit Hypojodit¹⁾. Sie beruht auf dem Verhalten der Aldosen, die durch Hypojodit rasch und quantitativ in die Salze einbasischer Säuren übergeführt werden. Für die Zuckerbestimmung im Harn ist die Methode nicht geeignet. Ihr besonderer Vorzug ist, daß sie neben Ketosen anwendbar ist, die unter denselben Bedingungen von Hypojodit nicht angegriffen werden.

G. Romijn²⁾, der diese Methode zuerst anwandte, konnte nicht genaue Bedingungen angeben, wobei die obige Reaktion eine exakte Grundlage für quantitative Bestimmungen bilden kann.

Willstätter und Schudel wiesen nach, daß der Verlauf der Reaktion nur von der geeigneten Alkalikonzentration und Menge abhängt. Die Reaktion verläuft mit großer Geschwindigkeit und glatt mit $\frac{1}{10}$ -N-Lösungen und bei Anwendung von Jod und Natronlauge in dem Verhältnis der beiden Reagenzien zueinander, das folgender Gleichung entspricht:



Zur Ausführung einer Bestimmung wird die Glucoselösung mit ungefähr dem Doppelten (mit dem Anderthalb- bis Vierfachen) der erforderlichen Menge Jod in $\frac{1}{10}$ -N-Lösung versetzt, man läßt bei Zimmertemperatur unter gutem Umschütteln das Anderthalbfache von $\frac{1}{10}$ -N-Natronlauge (aus alkoholfreiem Natriumhydroxyd) zutropfen und 12–15 Minuten lang, bei sehr geringer Zuckermenge besser 20 Minuten, stehen. Dann säuert man mit verdünnter Schwefelsäure schwach an und titriert mit Thiosulfat bei Gegenwart von Stärke zurück.

Bei der Konzentration von 1% Glucose und Mengen von beispielsweise 100 mg war der ganze Fehler 0,1 mg, der durchschnittliche betrug einige hundertstel Prozent der Substanz; bei 0,1 proz. Glucose und Mengen von 10 mg blieb der Fehler in den einzelnen Bestimmungen unter $1\frac{1}{2}\%$.

Unter den angegebenen Verhältnissen verbraucht Rohrzucker kein Hypojodit, während er nach Romijn durch Borax-Jodlösung stark oxydiert wird. Ebenso wird unter den Versuchsbedingungen Fructose nicht angegriffen. — Z. B. Eine 0,5 proz. Lösung von Invertzucker wird hergestellt durch Kochen von 4,750 g Rohrzucker in 50 ccm 2 proz. Salzsäure während einiger Minuten und Verdünnen auf 1 l; 20 ccm der Lösung verbrauchten nach der Neutralisation mit Natriumbicarbonat 5,59, 5,59 und 5,65 ccm $\frac{1}{10}$ -N-Jod entsprechend 0,0503, 0,0503 und 0,0507 g Glucose statt der berechneten 0,0500 g.

Weiteres zur maßanalytischen Bestimmung der Glucose mit Hypojodit³⁾.

Das Prinzip des Dilg'schen⁴⁾ Saccharorefraktometers beruht auf der Beobachtung der einfachen Ablenkung eines durch Zuckerlösungen fallenden Lichtstrahles, die entsprechend dem Prozentgehalt zu- und abnimmt. Bei Prüfung an diabetischem Urin ergab sich eine Genauigkeit bis zu $\frac{1}{2}$ –1%.

Einen Apparat, der nach der Gärmethode die Glucose bestimmen läßt, hat Möller⁵⁾ beschrieben.

Bestimmung in Zuckergemischen. Man zieht von der ursprünglichen Drehung der Lösung und der ursprünglichen Reduktion des Gemisches die dem gefundenen Rohrzucker und der Fructose entsprechenden Anteile ab und kann aus dem verbleibenden Werte den Gehalt an d-Glucose und Maltose berechnen. — Durch NaOH wird die Glucose oxydiert, sie erfährt eine Erhöhung des Reduktionsvermögens⁶⁾. Bestimmung der Glucose neben Fructose nach Prescher⁷⁾, siehe bei Fructose. Aus einem Gemisch, bestehend aus Glucose und Fructose, kann Fructose durch Kochen mit 5-n. Salzsäure entfernt werden und die zurückbleibende Glucose polari-

¹⁾ Richard Willstätter und Gustav Schudel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 780 [1918].

²⁾ G. Romijn, Zeitschr. f. analyt. Chemie **36**, 19, 349 [1897].

³⁾ Bang, Biochem. Zeitschr. **92**, 346 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 474; — Karl Zablinksky, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerindustrie **1919**, 159 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 379.

⁴⁾ P. Dilg, Münch. med. Wochenschr. **68**, 46–47 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 1010.

⁵⁾ P. Möller, Pharm. Centralhalle **54**, 817 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1256.

⁶⁾ E. G. Wilson und W. R. G. Atkins, Biochem. Journ. **10**, 504–521 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 132.

⁷⁾ J. Prescher, Pharm. Centralhalle **59**, 43–44 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 881.

metrisch bestimmt werden¹⁾. Rohrzuckermelassen enthalten Glucose, Fructose, Mannose und Glucose. Zur Bestimmung der drei ersten löst man 100 g Melasse in 1 l, fällt 100 oder 200 ccm der Lösung mit 10 oder 20 ccm 30proz. Pb-Acetatlösung und filtriert. 50 oder 100 ccm des Filtrats versetzt man mit 5 oder 10 ccm kaltgesättigter Na_2CO_3 -Lösung und filtriert. 15 ccm dieses Filtrats versetzt man mit 35 ccm Wasser, 50 ccm der Cu-Lösung und erhitzt 30 Minuten im Wasserbade auf 63—65°. Dann gibt man 50 ccm Wasser zu und filtriert von Cu_2O ab²⁾.

Bestimmung. Im Harn (Bd. VIII, S. 125). Ist das spez. Gewicht des Harns wegen großer Mengen Harnsäure zu hoch, so soll er auf eine normale Dichte gebracht werden³⁾. Bestimmung im Harn nach Lenk⁴⁾. Es werden folgende Lösungen hergestellt: I. 34,64 g Kupfersulfat in 500 ccm Wasser; II. 173 g Seignettesalz und 60 g Ätznatron in 500 ccm Wasser; III. 15 g Ferrocyankalium und 1,25 ccm einer 1proz. Essigsäure in 500 ccm Wasser. — Man mischt 5 ccm der Lösung I. mit 5 ccm der Lösung II., verdünnt mit Wasser auf 50 ccm und erhitzt zum Sieden. Nun wird bei kleiner Flamme der evtl. verdünnte Harn in kleinen Mengen zugesetzt und der Endpunkt der Reaktion durch Tüpfeln mit Lösung III. festgestellt.

Das Verfahren von Benedikt und Osterberg zur Bestimmung von Glucose im Harn mittels Pikrinsäure liefert nur dann genaue Resultate, wenn die Zusammensetzung und Konzentration der zu untersuchenden Lösung und der Vergleichslösung einander sehr nahe stehen⁵⁾.

Methode von Vigevani⁶⁾. Erforderliche Lösungen: I. 340 ccm gesättigte KCl-Lösung, 0,375 ccm 25proz. HCl, 160 ccm Wasser. — II. 2,2 g CuSO_4 , 50 g K_2CO_3 , 80 g KHCO_3 , 53 g KCl, Wasser zu 500 ccm. — III. 100 g kaltgesättigte KCl-Lösung, darin gelöst 2 g lösliche Stärke. — IV. 5 ccm $\frac{1}{10}$ n-HCl, 0,0635 g Jod, 2 g KJ, 2 ccm 2proz. KJO_3 -Lösung, Wasser zu 100 ccm. Lösung IV wird mit 1 mill. Glucoselösung eingestellt. — Man entnimmt 100 ccm Lösung I, dann mit ausgekochter Spritze 2 ccm Blut aus der Armvene des Kranken, vermischt letzteres in einer Porzellanschale mit 50 ccm Lösung I, kocht 5—7 Minuten, filtriert in einen 100-ccm-Kolben, wäscht das Koagulum mit dem Reste der entnommenen siedenden Lösung aus und füllt mit Wasser zur Marke auf. 10 ccm des verdünnten eiweißfreien Blutes werden in einem Erlenmeyer 3 Minuten mit 1 ccm der Lösung II gelinde gekocht; tritt vollkommene Reduktion des Kupfers ein, so setzt man kubikzentimeterweise mehr Lösung zu. — Unter Einleiten von CO_2 versetzt man mit 1 ccm der Lösung III und titriert mit der Lösung IV unter Umschütteln bis zur Violettfärbung⁶⁾. —

Empfohlen wird eine modifizierte Hainessche Lösung folgender Zusammensetzung: 5 g Kupfersulfat, 250 g Glycerin, 20 g Kaliumhydroxyd (oder 14,3 g Natronlauge) Aqua dest. ad 2000. Das Kupfersulfat wird in der Wärme in 250 ccm Glycerin und 250 ccm Wasser gelöst, das Alkali getrennt davon in 200 ccm Wasser gelöst, die Lösungen dann vereinigt und auf 1 l aufgefüllt. 5 ccm der Lösung werden gekocht und im schräggehaltenen Reagensglas mit 10 bis 20 Tropfen Urin versetzt, dessen Phosphate nach Zusatz von 5—6 Tropfen einer 5—10proz. Natronlauge ausgefällt und abfiltriert sind. Ist mehr als 0,1% Zucker vorhanden, so bildet sich an der Berührungsschicht von Reagens und Urin sofort ein roter oder gelber Ring. Bei nur 0,43% bildet sich der Ring erst nach einigen Sekunden, spätestens 1 Minute⁷⁾.

Je 5 ccm in passender Weise verdünnten Urins werden mit steigenden Mengen (von 2 ccm an) Fehlingscher Lösung versetzt und 10 Minuten in ein kochendes Wasserbad gestellt. Nach dem Absitzen des Niederschlages beurteilt man die Farbe der darüberstehenden Lösung. Der Mittelwert aus der Anzahl der Kubikzentimeter Fehlingscher Lösung, die nicht mehr ganz vollständig reduziert wurden, und der Zahl, die zur vollständigen Entfärbung eben hinreichte, wird der Berechnung des Glucosegehaltes zugrunde gelegt. Sie erfolgt gemäß der Formel $Z = 0,95 \cdot n \cdot x$ (Z = Glucosegehalt in ‰, n = Verdünnungsgrad des Urins, x = verbrauchte Kubikzentimeter Fehlingscher Lösung⁸⁾).

¹⁾ Franz Lucius, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel **38**, 177—185 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 87.

²⁾ H. Pellet und Ch. Muller, Bull. Assoc. Chim. de Sucr. et Dist. **35**, 116—117 [1917]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 193.

³⁾ C. K. A. Nonhebel, Pharm. Centralhalle **54**, 1048 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1620.

⁴⁾ Emil Lenk, Deutsche med. Wochenschr. **41**, 1281 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 1265.

⁵⁾ Benedikt, Journ. of Biolog. Chem. **34**, 195 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 86. — K. G. Falk u. H. M. Noyes, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 109 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 164.

⁶⁾ G. Vigevani, Boll. Chim. Farm. **58**, 436—439 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 361.

⁷⁾ W. S. Haines, G. P. Pond und R. W. Webster, Journ. of the Amer. med. Assoc. **74**, 301; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 240.

⁸⁾ A. Angiolani, Giorn. Farm. Chim. **70**, 69 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 321.

Eine Schnellmethode von Mayer¹⁾ ist folgende. Für den qualitativen Nachweis des Zuckers im Harn wird besonders die Trommersche Probe empfohlen. Für die Ausführung dieser und der anderen bekannten Harnreaktionen von Fehling, Nylander werden folgende praktisch erprobte Ausführungsformen angegeben. — Die Schnellmethode zur quantitativen Bestimmung der Glucose im Harn beruht auf der Trommerschen Probe. Erforderliche Gegenstände sind folgende: 1—2 graduierte Zylinder von 100 ccm Inhalt mit Glasstopfen, Natronlauge von 15%, destilliertes Wasser, eine Lösung von 25 g Cuprisulfat in 1 l destilliertem Wasser, 2 Meßzylinder oder Pipetten zu 10 ccm, 1 Bürette zu 50 ccm mit Stativ. Zur Ausführung der Bestimmung werden 10 ccm Harn in dem Standzylinder mit 10 ccm Natronlauge versetzt und die Mischung mit destilliertem Wasser auf 50 ccm aufgefüllt; hierzu läßt man nun portionsweise unter leichtem Umschütteln die Kupfersulfatlösung zufließen, bis der das Ende der Reaktion ankündigende Niederschlag nach kurzem kräftigem Durchschütteln größtenteils wieder in Lösung gegangen und eine gerade wahrnehmbare, jedoch bleibende und beim Stehen etwas zunehmende Trübung der Mischung eingetreten ist. Jeder Kubikzentimeter der Kupfersulfatlösung entspricht unter obigen Bedingungen 0,1% Glucose. Von Harnen, welche mehr als 4% Glucose resp. von denen die weniger als 0,5—1% Glucose enthalten, nimmt man zur Titration 5 ccm resp. 20 ccm; der übrige Gang ist derselbe wie im vorigen Falle. Man verdoppelt bzw. halbiert nur die nötige Menge Kupfersulfatlösung. Der mit Lauge versetzte und auf das 2,5 bis 10fache verdünnte Urin zeigt nur im Falle einer ungewöhnlich hohen Konzentration eine flockige Ausscheidung von Erdphosphaten. Da hierdurch die Empfindlichkeit des Umschlages gestört werden könnte, so vermischt man 20 ccm Urin mit 20 ccm Natronlauge, verdünnt auf 100 ccm, filtriert durch einen Faltenfilter und führt die Titration mit 50 ccm des Filtrates aus.

Die Blutzuckerbestimmung nach der Mikromethode von Bang ist auch zur Harnzuckerbestimmung geeignet. Im Blut liefert die Mikromethode um etwa 10% höhere Werte, als die Makromethode, absolut etwa 0,01—0,015% mehr. Das Blut verbraucht nämlich schon an sich etwas Jod. Dieser Jodverbrauch ist eine konstante Größe und entspricht genau dem Unterschied zwischen Mikro- und Makromethode²⁾.

Bei der Bestimmung des Zuckers im Harn ist die Eigenreduktion desselben zu berücksichtigen. Die Eigenreduktion des Harns kann beim Harn mit weniger als 1% Zucker durch Titrieren schon nach 1 Stunde Gärung bestimmt werden, es beträgt im Maximum etwa 0,20%. Nach der Gärung sind noch im Maximum 0,004% Zucker vorhanden. Zwischen der Eigenreduktion und dem spezifischen Gewicht lassen sich mathematische Beziehungen aufstellen. Bringt man den Harn durch Verdünnen bzw. Konzentrieren auf das spez. Gewicht 1,010, so

ist seine Eigenreduktion $E = \frac{e}{100} \cdot \frac{1}{s-1}$, wo e die Eigenreduktion, s das spez. Gewicht des ursprünglichen Harns darstellt³⁾. Nach Ruoss⁴⁾ kann man den Zucker mit Fehlingscher Lösung sogar unter 0,1% bestimmen. Ebenso kann die Schnellmethode von Otto Mayer⁵⁾ angewandt werden, wobei vorher der Harn evtl. filtriert oder größere Eiweißmengen durch Kochen gereinigt werden.

Frerichs und Mannheim fanden, daß die Angaben von Ruoss⁶⁾ nicht richtig sind und die Rupp- und Lehmannsche⁷⁾ Methode bessere Resultate gibt.

Sjollema⁹⁾ empfiehlt zur Glucosebestimmung im Harn und Milch die Methode von Folin und Denis¹⁰⁾.

Die Nachprüfung der Methode von O. Folin und Hien Wu ergab, daß sie nicht anwendbar ist in den Fällen, in denen durch einen pathologischen Vorgang seitens der Leber oder der

¹⁾ Otto Meyer, Archiv f. Hygiene **88**, 184—197 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 212.

²⁾ Ivar Bang, Biochem. Zeitschr. **49**, 19 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 178 und **57**, 300—312 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 191.

³⁾ H. Ruoss, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 131—164 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 879.

⁴⁾ Ruoss, Zeitschr. f. analyt. Chemie **55**, 1 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 529; Zeitschr. f. analyt. Chemie **56**, 369—384 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 653.

⁵⁾ Otto Mayer, Münch. med. Wochenschr. **64**, 1222—1223 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 653.

⁶⁾ Ruoss, Zeitschr. f. analyt. Chemie **55**, 1 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 529.

⁷⁾ G. Frerichs u. E. Mannheim, Archiv d. Pharmazie **254**, 138—148 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 162.

⁸⁾ Rupp u. Lehmann, Apoth.-Ztg. **24**, 73 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 876.

⁹⁾ B. Sjollema, Chem. Weekblad **15**, 1483—1484 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 861.

¹⁰⁾ Folin u. Denis, Journ. of Biolog. Chem. **33**, 521 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 107.

Niere eine übermäßige Anhäufung von reduzierenden Nichtzuckerstoffen stattgefunden hat, da diese nur durch das Pateinsche Reagens beseitigt werden. Sehr gute Ergebnisse liefert das Verfahren bei Rückenmarkflüssigkeit, doch empfiehlt sich hier eine etwas modifizierte Art der Enteiweißung mit je 0,5 ccm 10proz. Wolframatlösung und $\frac{1}{2}$ n-Schwefelsäure auf 1 ccm Flüssigkeit¹⁾.

Bestimmung des Zuckers im Harn in Gegenwart von Mg-Salz: a) Lösung von 69,28 g Kupfersulfat und 10 g Magnesiumsulfat in 1 l Wasser, b) Lösung von 346 g Seignettesalz und 120 g NaOH in 1 l Wasser. Je 5 ccm beider Lösungen (= 50 mg Traubenzucker) werden mit 100—150 ccm Wasser verdünnt, etwas Bimsstein zugefügt und zum Sieden erhitzt. Dann wird aus einer Bürette der Harn zugefügt. Plötzlich ballt sich der Kupferoxyduniederschlag und sinkt bei Unterbrechung des Siedens zu Boden. Die Flüssigkeit wird leicht getrübt. Jetzt wird wieder aufgekocht und durch wenige Tropfen Zuckerlösung der Rest der Trübung entfernt. Über dem rasch zu Boden sinkenden Niederschlag ist die Flüssigkeit klar und farblos²⁾.

Da Kreatinin reduzierend auf Fehlingsche Lösung wirkt, so muß es durch Phosphorwolframsäure gefällt werden, bevor die Glucose quantitativ bestimmt werden soll. Geringe Mengen von Kreatin stören nicht³⁾.

Bestimmung von kleinen Mengen im Harn. Etwa 10 ccm Harn werden mit 2 g Pikrinsäure und 2 g Knochenkohle 5 Minuten geschüttelt und filtriert, 2 ccm des Filtrates mit 15 ccm gesättigter wässriger Pikrinsäurelösung versetzt und auf 25 ccm aufgefüllt. Je 8 ccm der Mischung werden mit noch 2 ccm gesättigter Lösung von Pikrinsäure und genau 1 ccm 10proz. Na_2CO_3 -Lösung, dann mit einem Tropfen Mineralöl versetzt, schnell über freier Flamme eingedampft, bis eine Fällung eintritt. Nach Zusatz von 3 ccm Wasser wird wieder zum Sieden erhitzt, um den Niederschlag aufzulösen, dann abgekühlt, auf genau 10 ccm verdünnt und nach Umschütteln in die Colorimeterkammer durch Watte filtriert. Zum Vergleich dient eine Standardlösung aus 0,064 g Pikraminsäure und 0,1 g Na_2CO_3 (wasserfrei) in 100 ccm. Der Prozentgehalt an Zucker ist

$$= \frac{\text{Ablesung der Standardlösung}}{\text{Ablesung der Probe}} \cdot 0,1.$$

Das Verfahren ist verwendbar bei Pentosen und Glucose⁴⁾.

Von M. Claudius⁵⁾ wird eine Methode ausführlich beschrieben, Glucose im diabetischen Harn zu bestimmen. Die Methode beruht darauf, daß man die Glucose durch Jodsäure in stark schwefelsaurer Lösung im Wasserbade oxydiert und das freigewordene Jod mit 0,02 n-Thiosulfatlösung titriert.

Bestimmung mittels einer $\frac{1}{2}$ proz. Methylenblaulösung. Glucose hat $\frac{1}{6} - \frac{1}{7}$ des Reduktionsvermögens gegenüber obiger Lösung, im Vergleich zu Fructose. Konzentrierte Lösungen sind ungeeignet⁶⁾.

Nach den Beobachtungen von Utz⁷⁾ gibt zuckerhaltiger Harn mit Methylenblaulösung in allen Fällen eine positive Reaktion. Dieselbe Erscheinung zeigt auch eine wässrige Glucoselösung. Rohrzucker, Harnstoff, Harnsäure und Speichel geben die Reaktion nicht. Milch zeigt eine ähnliche Reaktion wie zuckerhaltiger Harn. Während eine wässrige Lösung von Hexamethylentetramin mit Methylenblau nicht reagierte, zeigten Harn von Personen, welchen dieses Arzneimittel verabreicht wurde, gegenüber Methylenblau dasselbe Verhalten, wie zuckerhaltiger Harn, ohne aber mit Fehlingscher Lösung oder Nylanderschem Reagens eine positive Reaktion zu geben. Normaler, zuckerfreier Harn gibt, wenn er einige Tage gestanden hatte, also teilweise zerstört war, mit Methylenblau gleichfalls eine positive Reaktion, vor allem, wenn er mit KOH alkalisch gemacht worden ist; auch künstlicher Magensaft und Glucuronsäure vermögen Methylenblau zu entfärben. — Methylenblau ist daher kein geeignetes Reagens zum Nachweis von Zucker im Harn⁷⁾.

¹⁾ Ch. O. Guillaumin, Journ. d. chim. et pharm. [7] **22**, 327—336 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 478.

²⁾ Emil Lenk, Zeitschr. f. angew. Chemie **30**, 45—48 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 827.

³⁾ R. Hoagland, Journ. of Biolog. Chem. **41**, 67 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 173.

⁴⁾ Alma Hiller, Journ. of Biolog. Chem. **30**, 125—127 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 305.

⁵⁾ M. Claudius, Hospitaltidende **64**, 97—108 [1921]. Ausführl. Ref.: Ber. ges. Physiol. **8**, 167—168 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 773.

⁶⁾ F. Musteru. G. Woker, Archiv f. d. ges. Physiol **155**, 92—96 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 303. — Liebers, Dtsch. med. Wochenschr. **42**, 1197—1198 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 958.

⁷⁾ Utz, Süddtsch. Apotheker-Ztg. **59**, 280—281 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 212.

Die Reaktion mit Nitropropioltabletten ist nicht geeignet, da sie wahrscheinlich auch andere Stoffe anzeigt oder jedes Minimum an Zucker indiziert, nachdem man mit dem Reagens in jedem Harn mehr oder weniger starke positive Reaktion bekommt¹⁾. Die Heinesche Lösung wird von Wolter¹⁾ vorgezogen.

Sumner und Graham²⁾ benutzen als Reagens für die Bestimmung des Zuckers im normalen Diabetikerurin 3, 5-Dinitrosalicylsäure. 1 ccm Urin wird in ein 1,5 × 15 ccm-Reagensglas pipettiert, 1 ccm Dinitrosalicylsäurelösung (2 g Dinitrosalicylsäure werden in etwa 70 ccm heißem Wasser mit 10 ccm 20 proz. Sodalösung gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt) und 2 ccm 1,5 proz. Natronlauge zugesetzt, umgeschüttelt, mit einem Wattebausch verschlossen, 5 Minuten im siedenden Wasserbade erhitzt und je nach der Farbentiefe auf 25,50 oder 100 ccm verdünnt, dann im Colorimeter mit einer Standardlösung verglichen, welche folgendermaßen hergestellt wird: 1 ccm einer 0,1 proz. Glucoselösung wird mit 1 ccm Dinitrosalicylatlösung und 2 ccm 1,5 proz. Natronlauge 5 Minuten erhitzt, abgekühlt und auf 25 ccm verdünnt. Diese Standardlösung ist einige Stunden haltbar. — Bei niedrigem Zuckergehalt und bei normalen Urinen sind die erhaltenen Werte zu hoch, und es muß die durch Harnsäure und höherwertige Phenole hervorgerufene Reduktion in Abzug gebracht werden, die durch Versuche mit normalem Harn und bestimmtem Zuckerzusatz ermittelt wird²⁾.

Einen Gehalt an Glucose von 0,2% kann man im Harn nach Salkowski³⁾ sicher nachweisen, wenn man eine abgemessene Quantität Harn zuerst mit Bleiessig, dann das Filtrat mit Bleiessig + Ammoniak ausfällt, den ausgewaschenen Niederschlag in heißer Essigsäure löst, die Lösung auf das Volumen des ursprünglich angewandten Harns bringt und 2 ccm mit 5 ccm Oxydationsmischung (30 ccm verdünnter Schwefelsäure — 200 g Schwefelsäure zu 1 l — 20 ccm 1 proz. Kaliumpermanganatlösung und 50 ccm Wasser) oxydiert. Mit dieser Lösung stellt man dann die von Salkowski modifizierte Reaktion von Leach auf Formaldehyd an. — Dieselbe beruht darauf, daß Formaldehydspuren in Gegenwart von „Witte“-pepton und einige Tropfen einer 3 proz. Eisenchloridlösung auf Zusatz von 1/2 Volum Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 zum Sieden erhitzt eine violette, blaviolette, schließlich tiefblaue Färbung aufnimmt. — Die Reaktion bleibt monatelang haltbar³⁾.

Die Methode von Duhomme⁴⁾ wird für Lazarette, denen kein Polarimeter zur Verfügung steht, empfohlen⁵⁾.

Polarimetrische Bestimmung: In einen Meßkolben von 100 ccm bringt man 5 ccm Bleiacetatlösung, füllt mit Harn bis zur Marke auf, schüttelt, filtriert und polarisiert im 200-mm-Rohr. Die Drehungsgrade zeigen den Gehalt an wasserfreiem Traubenzucker in Grammen in 100 ccm Harn an. — Wo Bleiacetat nicht zur genügenden Entfärbung führt, ist Bleiacetat und Kohle gleichzeitig anzuwenden⁶⁾.

Die polarimetrische Bestimmung wird beeinflußt, wenn der Patient Antipyrin eingenommen hat. Die Rechtsdrehung der Glucose wird durch die linksdrehende Oxyantipyringlucuronsäure kompensiert⁷⁾.

Der Zucker muß stets auch nach Fehling bestimmt werden. Die polarimetrische Bestimmung genügt nicht, da etwa vorhandene Fructose die durch Glucose hervorgerufene Drehung ausgleichen kann⁸⁾.

Stephans Hydrosaccharometer liefert ähnliche Werte wie der Gärapparat von Wagner. Bei kleinen Zuckermengen kann dabei die Abweichung von den durch Drehung gefundenen Werten ziemlich groß sein, weshalb dann die Bestimmung des Drehungswertes und die Reduktion mit Kupferlösung verschieden ist. — Die Methode von Causse-Bonnans ergibt ungenügende Übereinstimmung in Parallelversuchen⁹⁾.

¹⁾ F. Wolter, Pharm.-Ztg. **60**, 634 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 441.

²⁾ James B. Sumner u. V. A. Graham, Journ. of Biol. Chem. **47**, 5—9 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 772.

³⁾ E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **93**, 432 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 675.

⁴⁾ Duhomme, Rép. de Pharm. **1874**, 67; Bull. gén. de Théor. **90**, 163, 214, 261.

⁵⁾ L. Vanino u. F. Bertele, Archiv d. Pharmazie **255**, 134—139 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 42.

⁶⁾ G. Frerichs u. E. Mannheim, Apoth.-Ztg. **33**, 34 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 380.

⁷⁾ G. Maue, Pharm.-Ztg. **65**, 237 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 286.

⁸⁾ E. Renaux, Journ. Pharm. de Belg. **3**, 90 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 870.

⁹⁾ J. C. van der Harst u. C. H. Koers, Pharm. Weekblad **58**, 1230—1232 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 938.

Nagasaki¹⁾ bestimmte den Glucosegehalt des Harnes nach dem Verfahren von Benedict²⁾ vor und nach der Vergärung mit *Torula monosa*. Die Abnahme des Reduktionsvermögens gibt die Glucose an. Lactose und Rohrzucker stören nicht. Wenn auch Isomaltose und Harn-dextrin vorhanden sind, so können diese nach Nagasaki bestimmt werden. Der vergorene Harn wird mit 2proz. Citronensäure gekocht, es wird damit die Isomaltose invertiert, durch abermalige Vergärung mit *Torula* läßt sich der Isomaltosegehalt, als Glucose berechnet, bestimmen. — Der einmal vergorene Harn gibt mit 1proz. HCl gekocht und Titration mit Kupferlösung die Isomaltose + Dextrin an¹⁾.

Bestimmung mit Trockenhefe durch die Gärungsprobe³⁾.

Wittmer⁴⁾ stellte Untersuchungen zur Ermittlung des Harnzuckers durch Gärung an. Er konstatierte große Fehlerquellen, deren Grund hauptsächlich die Hefe sei; sogar bei gleichem Harn und gleicher Hefe fand er abweichende Resultate. Er macht es für wahrscheinlich, daß etwa 0,5—1,0% Zucker durch die Kohlensäureentwicklung der Hefe selbst verborgen bleibt.

Die Zuckerbestimmung im Harn durch Hefegärung ist nicht zuverlässig. Das sich hierbei entwickelnde Gas ist nicht immer Kohlensäure, sondern mitunter Stickstoff (aus Harnstoff, Nitrit, Ammoniak oder Aminosäuren gebildet). Abgesehen von diesem „Nitritfehler“ besteht auch noch die Möglichkeit, daß ein sauer gewordener Harn Kohlensäure aus Carbonaten entwickelt, „Carbonatfehler“. Um einen Teil der Fehler auszuschalten, wird von Lange⁵⁾ empfohlen, die Probe durch Auskochen zu sterilisieren und die Carbonate durch Chlorecalcium auszufällen.

Citron⁶⁾ beschreibt einen einfachen Apparat zur Bestimmung der Glucose im Harn.

Zur Trennung von Glucose und Maltose bei Harnanalysen wird das alkoholische Filtrat im Vakuum bis zum Verschwinden des Alkohols eingengt, mit Pateinschem Hg-Nitratreagens geklärt und nach dem Filtrieren im Vakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird jetzt in Gegenwart von überschüssiger Tierkohle mit siedendem Methylalkohol ausgezogen. Beim Abdampfen gewinnt man ein aschefreies Gemisch der beiden Zuckerarten. Jetzt wird das Drehungsvermögen ermittelt. Nach der Hydrolyse mit 3proz. H_2SO_4 2 Stunden auf dem Wasserbade wird die Gesamtglucose bestimmt. Aus letzterer und aus dem Drehungsvermögen kann man unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Maltose bei der Hydrolyse 2 Mol. Glucose liefert, die Maltose berechnen. Die direkte Bestimmung der letzteren kann durch Ausfällen aus der vergorenen Lösung mit Alkohol und Äther und Eindampfen im Vakuum erfolgen⁷⁾.

Bestimmung in Gegenwart von Lactose. Der Harn wird durch Bleiacetat gereinigt. Man bestimmt das Reduktionsvermögen in gleichen Mengen einmal direkt, das andere Mal nach Spaltung der Lactose mittels des früher⁸⁾ angegebenen Verfahrens. Wenn n und n' die Zahlen von Kubikzentimetern der Harnverdünnungen sind, die vor und nach der Inversion zur Entfärbung von je 10 ccm Fehlingscher Lösung nötig waren, so ergibt sich der Gehalt in 100 ccm der Verdünnung für Lactose zu $\frac{3,55}{n'} - \frac{3,55}{n}$, für Glucose zu $\frac{1,458}{n'} + \frac{3,34}{n}$ ⁹⁾.

Bestimmung im Blut (Bd. II, S. 126). Ein Verfahren wurde von Gardner u. Maclean ausgearbeitet, das auf der Tatsache beruht, daß Blut, mit wenig Wasser behandelt, nach Eintritt der Hämolyse auf Zusatz von dialysiertem Eisen und Na_2SO_4 eine dicke Paste bildet. Nach Abpressen der Paste wird in der Flüssigkeit die Glucose bestimmt¹⁰⁾.

¹⁾ S. Nagasaki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **95**, 61—77 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 347.

²⁾ Benedict, Journ. of Biolog. Chem. **9**, 57 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 1251.

³⁾ A. Bolland u. A. Krauß, Chem.-Ztg. **39**, 947—948 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 347.

⁴⁾ Wilhelm Wittmer, Dtsch. tierärztl. Wochenschr. **27**, 434—436 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 994.

⁵⁾ Carl Lange, Berliner klin. Wochenschr. **58**, 957—959 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 848.

⁶⁾ H. Citron, Münch. med. Wochenschr. **65**, 1053 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 869.

⁷⁾ Gaillard u. Fabre, Journ. d. chim. et pharm. [7] **16**, 129—137 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 639.

⁸⁾ E. Hildt, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **167**, 756 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 434.

⁹⁾ E. Hildt, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **82**, 1241—1243 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 320.

¹⁰⁾ A. Duncan Gardner u. Hugh Maclean, Biochem. Journ. **8**, 391—403 [1914]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1043.

Korrektur und Hinweis auf das Opplersche Verfahren der Bestimmung des Blutzuckers, zur Ermittlung der sogenannten Restreduktion des Blutes, welche nicht auf Glucose zu beziehen ist¹⁾.

1 Volumen Blut wird mit 3 Volumen destilliertem Wasser und 1 Volumen Plasma mit 1 1/2 Volumen destilliertem Wasser versetzt. Auf 100 ccm lackfarbenes Blut kommen 2 ccm konz. H₂SO₄. Es wird im Autoklav bei 120° 40 Minuten erhitzt. In der erkalteten Flüssigkeit wird nach Neutralisation das Eiweiß mit Mercuronitrat (40proz. Lösung) gefällt und der Zucker nach Bertrand bestimmt²⁾.

Das Verfahren von Bertrand kann bei Mikrobestimmungen im Blut verwendet werden dadurch, daß zur Vermeidung der Verluste bei kleinen Zuckermengen der Kupferlösung eine bekannte Menge Zucker zugegeben und dann abgezogen wird. Das Verfahren von Kowarsky³⁾ bietet dementsprechend eine genaue Bestimmung (bis 0,01%) des Zuckers, mit 0,35 ccm Blut. — Auch beim Harn (schon mit 0,1 ccm Harn) ist dies Verfahren anwendbar.

Da Kreatinin mit dem Reagens von Lewis und Benedict ähnlich wie Glucose reagiert, und somit einen Fehler bedingt, der bei mehr als 2 mg Kreatinin in 100 ccm Blut das Ergebnis erheblich beeinflußt, so muß auf das Vorhandensein des Kreatinins geachtet werden⁴⁾.

Die Bestimmung des Blutzuckers nach dem modifizierten Lewis-Benedict-Verfahren können normale oder pathologische Bestandteile des Blutes stören. Die Prüfung ergab folgendes: Kreatinin reagiert erst oberhalb 0,9 mg für 100 ccm Blut. Harnstoff, Glycerin, Alanin, Tyrosin, Taurin stören nicht. Aceton reagiert rund 500 mal so intensiv wie Zucker. Adrenalin zeigt eine ungeheuer empfindliche Reaktion⁵⁾.

M. Guigan und E. L. Ross haben die Bestimmungen nach den Methoden von Bertrand und von Lewis-Benedict ausgeführt und in beiden Fällen die Proteine mit Pikrinsäure gefällt. Sie empfehlen nie mehr als 5proz. Kalilauge zu benutzen⁶⁾.

Das zu analysierende Blut (5 ccm) wird durch Erhitzen und Zusatz von kolloidaler Eisenlösung von Proteinen befreit, der Niederschlag durch Zentrifugieren entfernt, ein aliquoter Teil der Flüssigkeit mit Fehlingscher Lösung erhitzt, das ausfallende Kupferoxydul durch Zentrifugieren abgeschieden und seine Menge colorimetrisch oder titrimetrisch festgestellt⁷⁾.

Zur Bestimmung im Blut werden 10 ccm venöses Blut mit 10 ccm einer 10proz. Lösung von Trichloressigsäure versetzt und in der so von Eiweiß befreiten Lösung der Zucker nach Fehling bestimmt⁸⁾.

Die Bestimmung im Fingerblut geschieht nach der Bangschen mikrochemischen Methode; die Proteine werden durch Erhitzen des mit Blut durchfeuchteten Papiers im Heißluftofen auf 100° koagulierte⁹⁾.

Die Bestimmung nach Bang¹⁰⁾ gibt, wie Pearce behauptet, keine entsprechenden Resultate, aber die von Lewis und Benedict¹¹⁾ erwies sich sehr brauchbar mit einer kleinen Abänderung¹²⁾.

Nach Bang¹³⁾¹⁴⁾ wird meistens eine 1,5^{0/100} Uranylacetatlösung zur Übersichtung des in Blut getränkten Papiers benutzt. So wird die Endreaktion mit Jod durch die gelbe Farbe

¹⁾ O. Schumm, Zeitschr. f. physiol. Chemie **98**, 179—180 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 606; Zeitschr. f. physiol. Chemie **96**, 204 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 585.

²⁾ H. Bierry u. L. Randoïn-Faudard, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 476—480 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 149.

³⁾ A. Kowarsky, Dtsch. med. Wochenschr. **45**, 188—190 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 475.

⁴⁾ S. Morgulis u. H. M. Jahr, Journ. of Biolog. Chem. **39**, 119 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 568.

⁵⁾ David Murray Cowie u. John Purl-Parsons, Archiv d. internat. Med. **26**, 333—342 [1920]; Ausführl. Ref.: Ber. ges. Physiol. **6**, 251; Chem. Centralbl. **1921**, I, 477.

⁶⁾ H. M. Guigan u. E. L. Ross, Journ. of Biolog. Chem. **41**, 533 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 628.

⁷⁾ Philip A. Shaffer, Journ. of Biolog. Chem. **19**, 285 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 918.

⁸⁾ F. Hamel, Bull. des Sc. pharm. **25**, 223—224 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 769.

⁹⁾ Alonzo Englebert Taylor u. Florence Hulton, Journ. of Biolog. Chem. **22**, 63—69 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 983.

¹⁰⁾ Bang, Biochem. Zeitschr. **57**, 300 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 191.

¹¹⁾ Lewis u. Benedict, Journ. of Biolog. Chem. **20**, 61 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 1344.

¹²⁾ R. G. Pearce, Journ. of Biolog. Chem. **22**, 525—533 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 37.

¹³⁾ Bang, Biochem. Zeitschr. **72**, 104 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 255.

¹⁴⁾ Ivar Bang u. E. Laurin, Biochem. Zeitschr. **74**, 298—301 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 111.

der Uranlösung nicht gestört. — Bei größeren Zuckermengen soll eine Jodkaliumlösung 1 g zu 100 ccm genommen werden.

Neuerungen zur Methode von Bang¹⁾, indem man Uranylacetat zur Extraktionsflüssigkeit und einen Gasdruckregulator für das Kochen mit Kupferlösung anwendet. Die 2 Minuten gekochte heiße Lösung wird mit 2 ccm 20 proz. H_2SO_4 versetzt, so oxydiert sich das Cu_2O momentan zu CuO , ohne daß der Luftsauerstoff einwirkt. — Die übriggebliebene Jodsäure wird dann nach Zusatz von Jodkalium mit Thiosulfat titriert. — Später empfiehlt Bang²⁾ die Erhitzung durch Wasserdampf und die Änderung des Verhältnisses Kupfer zum Alkali, da dadurch die vollständige Reduktion von der Kochdauer unabhängig wird. Die alkalische Jodatlösung enthält jetzt 75 g K_2CO_3 , 20 g Seignettesalz und 0,3567 g KJO_3 in 1 l, die Menge $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ beträgt 800 mg für 2 l. Als Kochzeit empfiehlt er 4 Minuten²⁾. — Zur Bangschen Mikroblutzuckerbestimmung wird eine Capillarpipette beschrieben, welche die Torsionswaage entbehrlich macht³⁾. Die Bangsche Mikromethode zur Bestimmung des Blutzuckers gibt in der Modifikation, welche bei indirektem Kochen eine alkalische Jodatlösung verwendet, entgegen den Angaben von Oppler⁴⁾ und Cohen Tervaert⁵⁾ einen gleichmäßigen Reduktionsfaktor, der bei der Nachprüfung mit Glucosemengen von 0,06—0,4 mg genau dem von Bang angegebenen Wert entspricht. Diese Glucosemengen umfassen die nötige Variationsbreite für klinische Blutzuckeruntersuchungen bei Verwendung von 130—150 mg Blut⁶⁾.

Eine sehr intensive und beständige Färbung wird mit Glucose (so daß 1—2 ccm des Wolframsäureblutfiltrates zur Bestimmung genügen), auf Zusatz von Phenolreagens nach Folin u. Denis (Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure) in Verbindung mit Cu_2O erhalten. 2 ccm Blutfiltrat und 2 ccm der Vergleichslösung (1 mg reine wasserfreie Glucose in 10 ccm) werden in je einem Reagensglas mit Marke bei 25 ccm mit je 2 ccm alkalischer Kupferratrlösung (40 g wasserfreies Natriumcarbonat in etwa 400 ccm Wasser gelöst, mit 7,5 g Weinsäure und nach deren Lösung mit 4,5 g krystallisiertem Kupfersulfat versetzt, zu 1 l aufgefüllt) versetzt, 6 Minuten in siedendem Wasser erhitzt und ohne Kühlung mit je 1 ccm stark mit Salzsäure angesäuertem und verdünntem Phenolreagens möglichst gleichzeitig vermischt, gekühlt und mit 5 ccm gesättigter Natriumcarbonatlösung versetzt, dann zur Marke aufgefüllt und nach mindestens 5 Minuten im Colorimeter verglichen⁷⁾. Die Kupferlösung gibt eine entsprechende Reduktion mit 0,12—4 mg Glucose und deckt damit den Bereich des hypo- und hyperglycämischen Blutes.

Zur colorimetrischen Bestimmung des reduzierten Kupfers wird statt des Phenolreagens von Folin und Denis ein für sich farbloses, mit Kupfer in saurer Lösung intensiv blaue Färbung lieferndes Reagens benutzt. 35 g Molybdänsäure und 5 g Natriumwolframat werden mit 200 ccm 10 proz. Natronlauge und 200 ccm Wasser, 20—40 Minuten lebhaft gekocht, nach dem Abkühlen auf etwa 350 ccm verdünnt, mit 125 ccm 85 proz. Orthophosphorsäure versetzt und auf 500 ccm aufgefüllt⁸⁾. Die Bestimmung des Blutzuckers geschieht mit einer Mikromethode, bei der zur Abmessung des Blutes eine genau kalibrierte 0,2-ccm-Pipette verwendet wird, unter Benutzung des Verfahrens von Folin und Wu⁹⁾.

Blutzucker wird wie folgt mikrochemisch bestimmt¹⁰⁾: Aufsaugen mit Papier, Wägen auf Torsionswaage, Enteiweißen nach Folin und Wu¹¹⁾. Die nach Zusatz von Kupferlösung gekochte Lösung wird mit Phosphorwolframsäurelösung versetzt, die unter Entfärbung der überschüssigen Kupferlösung selbst mit Cuprooxyd eine tieflaue Färbung gibt, und der Zuckergehalt colorimetrisch ermittelt.

¹⁾ Ivar Bang, Biochem. Zeitschr. **87**, 248—258 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 224.

²⁾ Ivar Bang, Biochem. Zeitschr. **87**, 264—272 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 225.

³⁾ Z. Ernst u. St. Weiß, Wiener klin. Wochenschr. **34**, 174 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 320.

⁴⁾ Oppler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **109**, 57 [1920].

⁵⁾ Cohen Tervaert, Zeitschr. f. physiol. Chemie **110**, 41 [1920].

⁶⁾ Albrecht Merz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **111**, 43—48 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 982.

⁷⁾ O. Folin u. H. Wu, Journ. of Biolog. Chem. **38**, 84 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 461.

⁸⁾ O. Folin u. H. Wu, Journ. of Biolog. Chem. **41**, 367 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 461.

⁹⁾ E. Ponder u. L. Howie, Biochem. Journ. **15**, 171 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 229.

¹⁰⁾ R. L. Mackenzie Wallis u. C. D. Gallagher, Lancet **199**, 784—785 [1920]; Ausführl. Ref.: Ber. ges. Physiol. **5**, 60 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 432.

¹¹⁾ Folin u. Wu, Journ. of Biolog. Chem. **38**, 106; **41**, 367 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 459, 461.

Über die Bestimmung des Zuckers im Blut nach Folin und Wu¹⁾.

Nach Izar und Serio²⁾ werden 2 ccm Blut durch Kochen mit 90 ccm gesättigter Kochsalzlösung und 5 ccm 2proz. Kaliumphosphatlösung enteiweißt. Im aliquoten Teil des klaren Filtrats wird der Zucker nach Benedict bestimmt unter Verwendung von $\frac{1}{500}$ n-Lösungen. Von der Benedict-Gammidgeschen Kupferlösung wird 1 ccm zur Reaktion benutzt.

Am geeignetsten für die folgende Bestimmung des Blutzuckers nach Folin und Wu erwies sich die Konservierung mit Formaldehyd (1 Tropfen 40proz. Formalin auf 5 ccm Oxalatblut)³⁾.

Nach Baukil und Boyer⁴⁾ werden die Lösungen nach Vorbehandlung mit eingestellten Fehlingschen Lösungen mit KCN-Lösung titriert. Eine Formel zur Berechnung der Glucose wird gegeben. Das vorbehandelte Filtrat wird mit NH_3 , mit KCN-Lösung, KJ-Lösung versetzt und dann mit $\frac{1}{10}$ n- AgNO_3 titriert. Nach einer Formel wird die Glucose berechnet.

Wesentlich ist es, nicht den Zuckergehalt des Gesamtblutes, sondern den Plasmazucker zu bestimmen. Als geeignetes Verfahren wird die Mikromethode von Michaelis⁵⁾ empfohlen⁶⁾.

Ein Verfahren beruht, wie Bangs Mikromethode, auf dem Verbrauch von J durch Kupferoxydul; dieses wird aber nicht in Lösung, sondern nur suspendiert gehalten, wodurch der Einfluß der Luft wegfällt. — Die alkalische Kupferlösung wird mit KJ und KJO_3 zubereitet und nach dem Kochen mit der durch dialysiertes Eisen in Gegenwart von Phosphorsäure enteiweißten Lösung von 1 ccm Blut, gut gekühlt, mit HCl angesäuert und mit Thiosulfat titriert⁷⁾.

0,1 ccm Blut wird durch Erwärmen mit 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge und 5 ccm einer Lösung von 0,45 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ enteiweißt, das Filtrat mit genau 2 ccm einer Lösung von 1,649 g Kaliumferricyanid und 28,6 g Soda im Liter 15 Minuten in siedendem Wasserbad erwärmt, nach dem Abkühlen mit 3 ccm einer Lösung von 5 g Kaliumjodid, 10 g Zinksulfat und 50 g Natriumchlorid in 200 ccm Wasser versetzt und mit einer Lösung von 1,24 g Natriumthiosulfat im Liter titriert⁸⁾.

Über die Bestimmung von Glucose im Blut und in der cephalorachitischen Flüssigkeit mit der Ferricyanidmethode von Jonescu⁹⁾.

Für sehr geringe Blutmengen (<1 ccm) empfiehlt Tervaert¹⁰⁾ folgendes Verfahren: Man mischt 0,2 ccm Blut mit 6,8 ccm einer Mischung von 5 g Phosphorwolframsäure, 20 g Natriumsulfat, 2 g Schwefelsäure im Liter; man erhält nach wenigen Augenblicken ein farbloses Filtrat, wovon 5 ccm mit 5 ccm Kupferlösung (Kupfersulfat kryst. 1,50g, Weinsäure 3,75g, Natriumcarbonat 40,0g, Kaliumjodid 2,0g, Kaliumjodat 0,2g, Kaliumoxalat 18,4g pro Liter) 15 Minuten in siedendem Wasserbade erhitzt werden, dann säuert man mit 5 ccm n-Schwefelsäure an und titriert mit 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung. Es muß auch ein blinder Versuch angestellt werden. Nach C. Salomon¹¹⁾ sollte die colorimetrische Bestimmung des Blutzuckers durch Reduktion der Pikrinsäure an der Spitze sämtlicher (mikrochemischer) Zuckerbestimmungsmethoden stehen.

Nach Benedict und W. G. Lyle¹²⁾ kann zur Zuckerbestimmung eine stark konzentrierte Pikrinsäurelösung benutzt werden. Das Verfahren gibt keine genauen Resultate. Die Ergeb-

¹⁾ Raymond Delaby, Bull. des Sc. pharm. **27**, 372—374 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 59.

²⁾ G. Izaru. F. Serio, Biochem. e terap. sperim. **7**, 8—12 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 59.

³⁾ W. Denis u. Martha Aldrich, Journ. of Biolog. Chem. **44**, 203—206 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 59.

⁴⁾ Baukil u. Boyer, Journ. d. chim. et pharm. **16**, 171—179 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 834.

⁵⁾ Michaelis, Biochem. Zeitschr. **59**, 166 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 823.

⁶⁾ Hans Schirokauer, Berliner klin. Wochenschr. **57**, 227—228 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 682.

⁷⁾ Hugh Maclean, Journ. of Physiol. **50**, 168—182 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 162; Biochem. Journ. **13**, 135 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 719.

⁸⁾ H. F. Höst u. R. Hatlehöl, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 347 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 462.

⁹⁾ Al. Jonescu u. V. Vargolici, Bull. Soc. de Chim. d. Rom. **2**, 102—106 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 1010.

¹⁰⁾ D. G. Cohen Tervaert, Nederl. Tijdschr. v. Geneesk. **65**, II, 857—864; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 772.

¹¹⁾ C. Salomon, Biochem. Zeitschr. **90**, 39—52 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 921.

¹²⁾ Stanley Benedict u. W. G. Lyle, Journ. of Biolog. Chem. **34**, 203—207 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 84.

nisse sind gegenüber denjenigen von Maclean¹⁾ um 30—50% zu hoch. Dies wird hauptsächlich von den sich in den Blutkörperchen und im Plasma befindlichen fremden Substanzen bedingt, die mit der Pikrinsäurelösung schon im früheren Stadium des Erhitzens reagieren. Eine große Rolle spielt dabei wahrscheinlich das Kreatinin²⁾. Die von Rhode und Sweeney³⁾ festgestellten Unregelmäßigkeiten fand auch Stanley R. Benedict⁴⁾. Die Prüfung ergab, daß es auf die schließlich vorhandene Acidität der Pikrat-Pikrinsäurelösung ankommt.

Die von Autenrieth und A. Testhorpf angegebene Methode zur Bestimmung des Harnzuckers mit Hilfe der blauen Langschen Lösung, läßt sich unter Verwendung des Autenrieth-Königsbergerschen Colorimeters mit entsprechenden Abänderungen auch zur Bestimmung des Blutzuckers verwenden⁵⁾. — Die bestimmbaren Zuckermengen betragen 0,5—4,5 mg Glucose, die erforderliche Blutmenge 2,5 g. Das Blut wird zunächst durch Eingießen in eine kochend heiße, etwa $\frac{1}{200}$ n-Essigsäure enteiweißt. Zuweilen ist ein Zusatz von Kochsalz notwendig, um die Bildung kolloidaler Lösungen zu verhindern. — Das Filtrat von dem Eiweiß-Hämatinkoagulum wird eingedampft, die Glucose mit heißem Alkohol aufgenommen, wiederum abgedampft und der Rückstand in 20 ccm Wasser gelöst. Zu der Zuckerlösung werden 5 ccm Langsche Lösung, 2 g reines Kaliumrhodanid und 2,5 g Kaliumcarbonat gefügt und in einem Erlenmeyerkolben 3—4 Minuten gekocht. Darauf wird rasch abgekühlt, die Flüssigkeit in einen 25-ccm-Kolben gebracht und mit Rhodankaliumlösung bis zur Marke angefüllt. Diese Lösung wird zum Vergleich im Colorimeter verwendet. Geeichte Vergleichsteile mit der Blutzuckerkurve können von Fr. Heilige & Co. (Freiburg) bezogen werden⁶⁾.

Beschreibung eines Gärungssaccharometers (Hersteller Wachenfeld & Schwarzschild, Cassel), welcher bei Anwendung von 1 ccm Blut eine exakte Zuckerbestimmung ermöglicht⁶⁾.

Die Bestimmung des Blutzuckers durch Reduktion, Polarisation und Gärung bei einigen Fällen von Diabetes und Nephritis⁷⁾. Stepp zeigte, daß die durch Reduktion bestimmten Werte immer höher sind als die durch Polarisation ermittelten. — Die Ursache ist entweder die Gegenwart von linksdrehenden Substanzen oder die Gegenwart von anderen reduzierenden Stoffen neben Zucker. Nach Lohnstein wird mittels eines Präzisionsgärungssaccharimeters der Blutzucker durch Vergärung direkt bestimmt, nachdem in reinen Zuckerlösungen die Werte dieser und der Reduktionsmethode gut übereinstimmen (Bertrand und Maquenne). Defibriniertes, enteiweißtes Blut, im Vakuum auf etwa $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{10}$ Volumen eingengt, eignet sich sehr gut zur Zuckerbestimmung durch Gärung. Die zur Enteiweißung benutzte Phosphorwolframsäure wird mit Bleiacetat entfernt. Nachher wird die Entbleiung mit Schwefelwasserstoff vorgenommen und letzterer dann ausgetrieben. Dieses Blut enthält nur mehr Essigsäure als fremde Substanz. Die Gärung wird bei 37° ausgeführt mit der zur Polarisation benutzten Flüssigkeit. Die an der Skala abgelesenen und auf die Temperatur korrigierten Daten können sofort in Prozent mit den Polarisationsdaten verglichen werden. Die Werte der Reduktion nach Bertrand und Maquenne geben ein Maß der Gesamtreduktion des Blutes, indem sich auch neben Glucose andere Substanzen beteiligen, dies sind unter anderem flüchtige Bestandteile, zum Beispiel Acetaldehyd. Dies wird bestätigt dadurch, daß die Reduktionswerte im frischen, verdünnten, mit Phosphorwolframsäure gefällten Blute bestimmt und auf 100 ccm Blut berechnet höher sind, als die im eingengten, zur Gärung vorbereiteten Blute ermittelten und auf 100 ccm Blut berechneten Zahlen. Aber trotzdem ist im eingengten Blute noch der Reduktionswert höher als der durch Polarisation und durch Gärung bestimmte⁷⁾⁸⁾.

Bestimmung in anderen Körperflüssigkeiten. Zuckerbestimmungen im Blut und im Lumbalpunktat sind nur dann miteinander vergleichbar, wenn folgende Bedingungen eingehalten worden sind: 1. Gleiche Art das Blut aufzusaugen, 2. gleiche antikoagulierende

¹⁾ Maclean, Biochem. Journ. **13**, 135 [1908].

²⁾ Owen Lambert Vaughan de Wesselow, Biochem. Journ. **13**, 148—152 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 719.

³⁾ Rhode u. Sweeney, Journ. of Biolog. Chem. **36**, 475 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 650.

⁴⁾ S. R. Benedict, Journ. of Biolog. Chem. **37**, 503 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 519.

⁵⁾ W. Autenrieth u. Wilhelm Montigny, Münchner med. Wochenschr. **61**, 1671—1674 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 961.

⁶⁾ F. Metzger, Münchner med. Wochenschr. **67**, 320 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 114.

⁷⁾ Wilhelm Stepp, Münchner med. Wochenschr. **66**, 771 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 583.

⁸⁾ Wilhelm Stepp, Zeitschr. f. physiol. Chemie **107**, 29—44 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 957.

und antiglycolytische Maßnahmen, 3. gleiche Methode der Enteiweißung. — Dieselbe quantitative Bestimmungsmethode für Zucker¹⁾.

In der Cerebrospinalflüssigkeit ist bei Gegenwart von großen Eiweißmengen die Flüssigkeit vor der Zuckerbestimmung mit Na_2SO_4 zu enteiweißen (auf 5 cem 0,2 g Na_2SO_4)²⁾.

Mikrochemisches Verfahren zur Bestimmung des Zuckers in den Flüssigkeiten des Organismus³⁾. Der beim Kochen mit Fehlingseher Lösung nach dem Verfahren von Bertrand erhaltene Niederschlag wird auf ein Asbestfilter filtriert, sorgfältig ausgewaschen, in möglichst wenig HCl gelöst, durch Zusatz von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ und Weinsäure in eine kolloide Lösung von Ferrocyan kupfer verwandelt, die nach Auffüllen auf 50 cem im Dubosq'schen Colorimeter mit einer ebenso aus 1 cem Cu-Lösung bekannten Gehaltes ($3,5 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ im Liter) erhaltenen verglichen wird. Das Verfahren ist für Flüssigkeiten mit 0,2—1,5 mg Glucose genau³⁾.

Bestimmung in der Cerebrospinalflüssigkeit⁴⁾.

Bestimmung in Rückenmarksflüssigkeit oder Blut⁵⁾. Fontès und Thivolle schließen sich der manganometrischen Mikroglucosebestimmung von Folin und Wu an, nur wird nicht die Intensität der Blaufärbung colorimetrisch bestimmt, sondern mit Kaliumpermanganat bis zum Verschwinden der Färbung titriert⁵⁾.

Glucose läßt sich in Cerebrospinalflüssigkeit (in Konzentrationen von 0,05—0,2%) nach Bougault⁶⁾ genau bestimmen⁷⁾, wenn man die Lösung auf je 20—30 cem 0,01 n-Jod mit 1 cem einer Lösung von 15 g Soda in 1 l Wasser versetzt, alsdann die Jodlösung hinzufügt und nach 2 Stunden mit 0,005 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Für Nebenreaktionen bringt man 0,1 cem in Abzug. Um die Cerebrospinalflüssigkeit zuvor völlig von Eiweiß zu befreien, erwärmt man sie mit $\frac{1}{2}$ Volumen einer Lösung, die in 100 cem 15 g Kochsalz und 1 cem Eisessig enthält, 3 Minuten auf dem siedenden Wasserbade.

Bestimmung in normalen und diabetischen Muskeln⁸⁾. Der mit Alkohol abgetötete Muskelbrei wird nach 24stündigem Stehen in einer Reibschale durchgeknetet, mit 400—500 cem Alkohol extrahiert, durch Leinwand filtriert und 2 mal mit 60 proz. Alkohol gewaschen. Die Alkoholfiltrate werden vereinigt und bei schwach saurer Reaktion eingedampft. Jetzt wird mit Soda neutralisiert, mit 50 proz. Hg-Acetatlösung gefällt, das Hg mit H_2S entfernt, konzentriert, auf ein bestimmtes Volumen gebracht und nach Lehmann-Maqueune titriert⁸⁾.

Bestimmung in der Leber⁹⁾. Nach Zugabe von 5 Tropfen Toluol zum Leberauszug verhindert man mindestens für 3 Tage eine Gärung desselben und dadurch einen Verlust an Zucker. Bei der Neutralisation der mit Säure hydrolysierten Lösung mit Soda werden infolge Beimengung von Magnesiumverbindungen zum Cuproxyd zu hohe Zahlen erhalten, ebenso werden die bei der Neutralisierung mit Natronlauge zuweilen gefundenen zu niedrigen Ergebnisse darauf zurückgeführt, daß infolge unvollständiger Ausfällung des Bleies das gebildete Natriumplumbit reduzierend wirkt, und dabei einen Teil des Zuckers verbraucht⁹⁾. Bestimmung in den Faeces¹⁰⁾.

Physiologische Eigenschaften. Untersuchungen über Blutzucker. Der Blutzucker-gehalt in den Frühjahrsmonaten ist kleiner bei männlichen Fröschen als bei weiblichen; bei weiblichen mit schlecht entwickelten Eiern kleiner, als bei denen mit gut gefüllten Ovarien. Bei niedriger Temperatur gehaltene Frösche hatten geringeren Blutzucker-gehalt als die bei

¹⁾ M. Polonovski u. E. Duhot, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **85**, 501—503 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, II, 9.

²⁾ P. Gérard, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 253—254 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 151.

³⁾ R. Goiffon u. F. Nepveux, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **83**, 121—123 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 722.

⁴⁾ Polonovski u. E. Duhot, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **84**, 600 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 320.

⁵⁾ G. Fontès u. L. Thivolle, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **84**, 669 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 320.

⁶⁾ Bougault, Journ. d. chim. et pharm. [7] **16**, 97, 313 [1914]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 647 u. **1918**, I, 661.

⁷⁾ Perrier, Journ. d. chim. et pharm. [7] **22**, 337—344 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 343.

⁸⁾ F. Forsbach u. H. Schäfer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **82**, 344—367 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1052.

⁹⁾ J. S. Rogers, Journ. of the Americ. Leather chem. assoc. **15**, 411 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 378.

¹⁰⁾ H. Dejust u. A. Constant, Bull. des Sc. pharm. **20**, 707 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1020.

Zimmertemperatur¹⁾. Der durchschnittliche Blutzuckergehalt bei Haifischen entspricht demjenigen bei Hunden und Katzen. Das gelegentliche Fehlen beim Dornhai hängt mit anormalen Bedingungen bei den Fischen zusammen. Durch Herausnehmen aus dem Wasser wird nämlich Asphyxie hervorgerufen, dadurch steigt der Blutzucker in wenigen Minuten enorm an, fällt dann langsam auf den normalen Wert ab²⁾. Bei Tauben ist ebenso wie bei anderen Vögeln der durchschnittliche Zuckergehalt des Oxalatblutes wie des defibrierten Blutes erheblich höher als bei normalen Säugetieren³⁾. Eine Reihe sorgfältiger Untersuchungen haben ergeben, daß der Zuckergehalt des Blutes beim Hunde normalerweise nur 0,02—0,065% beträgt. Bei der Blutentnahme ist darauf zu achten, daß die Tiere nicht in Schrecken oder Erregung geraten⁴⁾.

Der normale Zuckergehalt des Vollblutes verhält sich meistens zu dem des Kammerwassers wie 1 : 1,1—1,2; Schwankungen 1 : 1—1,4⁵⁾. Zur Erklärung hierfür kommt ein variierendes Vermögen der Blutkörperchen, Zucker aufzunehmen, in Betracht; denn der Zuckergehalt des Plasmas stimmt mit dem des Humor aqueus ziemlich genau überein, während derselbe im Vergleich mit dem des Vollblutes ähnliche Schwankungen zeigt wie der des Kammerwassers. Der Zuckergehalt des Humor aqueus zeigt selbst nach 100stündigem Hunger normale Prozentzahlen. Bei experimenteller Hyperglykämie wird die Steigerung des Blutzuckergehaltes unmittelbar von einer Steigerung des Zuckergehaltes des Kammerwassers begleitet⁶⁾.

Der Blutzuckergehalt des gesunden, vollständig nüchternen Menschen übersteigt nicht den Wert von 0,12%; derselbe unterliegt beim gesunden Menschen ganz wesentlichen Tagesschwankungen, die von Menge und Art der zugeführten Nahrung abhängig sind und erreicht etwa 2½—4 Stunden nach dem Mittagessen die höchsten Werte bei etwa 0,18%. In 24 chirurgischen Fällen trat nach vollständig gleichmäßiger Chloroform- oder Äthernarkose bzw. Mischnarkose bei gleichzeitiger Sauerstoffzufuhr eine Steigerung des vorher normalen Blutzuckergehaltes auf, deren obere Grenze 0,18—0,19% (nur einmal 0,21%) betrug. In keinem Fall wurde Ausscheidung von Zucker im Harn beobachtet⁶⁾. — Bei 7 normalen Menschen war der normale Blutzuckerspiegel 107 mg-% im Durchschnitt und schwankte von 90—142 mg-%. Nach Einnahme von 45 g Traubenzucker steigt der Blutzucker schon nach 5 Minuten und erreicht sein Maximum zwischen ¼—1½ Stunden. Er wird wieder normal in etwa 2 Stunden. — In der Zeit fehlender Glykosurie reagierten auf 45 g Traubenzucker 13 Patienten mit Diabetes oder alimentärer Glykosurie mit Zuckerausscheidung im Harn, Blutzuckererhöhung und folgendem starken Abfall. Während der Wert vor der Aufnahme im Durchschnitt 125 war, stieg er stärker als bei normalen, aber erst nach 1¼ Stunden, und blieb auch länger als normal erhöht. Die Abweichung unter den Anfangswert ist viel kleiner als normal. Die Kurve ist also keine sinusförmige⁷⁾. Über die Änderungen des Blutzuckergehaltes bei einem und demselben Individuum siehe Hammett⁸⁾. Der Blutzuckergehalt liegt bei normalen nüchternen Säuglingen zwischen 0,06 und 0,101%, wird am stärksten erhöht bei Verabreichung von Glucose, von der 30 g gut vertragen werden. Nach Eingabe von Tannin vor der Glucose lag der Gipfel der Blutzuckerkurve erheblich niedriger. Fructose verursachte geringere Ausschläge als Glucose⁹⁾. Im Durchschnitt enthält das Blut von Kindern und Säuglingen 0,09% Blutzucker¹⁰⁾.

Versuche ergaben in den meisten Fällen mehr Zucker im arteriellen Blute als im venösen, zuweilen aber keinen Unterschied und in 2 Fällen sogar höheren Gehalt im Venenblut. Dies ist auf das verschiedene Verhalten der in den Muskeln vorhandenen Kohlenhydratdepots zurück-

¹⁾ Ernest L. Scott u. Nathan Kleitman, Amer. Journ. of Physiol. **55**, 355—361 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 895.

²⁾ Ernest L. Scott, Amer. Journ. of Physiol. **55**, 349—354 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 895.

³⁾ Ernest L. Scott u. Hannah Elizabeth Honeywell, Amer. Journ. of Physiol. **55**, 362—365 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 895.

⁴⁾ Philip A. Shaffer, Journ. of Biol. Chem. **19**, 297—302 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 901.

⁵⁾ Fritz Ask, Biochem. Zeitschr. **59**, 1—34 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 797.

⁶⁾ Ernst Hirsch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **93**, 355—369 [1915].

⁷⁾ M. Labbé, H. Labbé u. F. Nepveux, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **85**, 397—400 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 155.

⁸⁾ Frederick S. Hammett, Journ. of Biol. Chem. **41**, 599 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 214.

⁹⁾ Albrecht Merz u. Erich Rominger, Archiv f. Kinderheilk. **69**, 81—106 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 156.

¹⁰⁾ Frederic W. Schulz, Arch. of pediatr. **37**, 445—447 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 425.

zuföhren und zeigt, daß der Zuckerschwund während der Passage des Blutes durch einen Muskel weder einen relativen, noch einen absoluten Maßstab für den Verbrauch im Muskel gibt¹⁾. Hinsichtlich der diagnostischen Verwertung der glykämischen Reaktion wird folgende Versuchsanordnung angegeben: Der Blutzuckernüchternwert wird am frühen Morgen bestimmt; dann werden 50 g Traubenzucker in 300 ccm Tee eingegeben und stündlich der Harn- und Blutzuckerwert festgestellt. Durch Eintragung der Ergebnisse in ein Koordinatensystem werden glykämische Reaktionskurven gewonnen. Blutzuckernüchternwerte bis 0,11%, Blutzucker sind als normal, Werte von 0,12—0,16% als leicht erhöht verdächtig und solche von mehr als 0,16% als pathologisch-hyperglykämisch anzusehen. Mit Hilfe der glykosurischen Reaktion gelingt es, aglykosurische Kohlenhydratstoffwechselstörungen aufzudecken, bei harmloser Glykosurie die Abwesenheit tiefergreifender Störungen zu erkennen²⁾.

Chabanier³⁾ bezeichnet als „kritische Glykämie“ diejenige untere Grenze des Blutzuckergehaltes, bei welcher Aceton auftritt. — Mit Hilfe dieser kritischen Glykämie kann man die Schwere eines Diabetesfalles beurteilen. — Besserung kommt im Sinken der kritischen Glykämie zum Ausdruck. Bei einem Fall von schwerem Diabetes sank sie unter Injektionen von Pankreasextrakt und sie stieg wieder, als die Injektionen ausgesetzt wurden³⁾.

Bei der Enteiweißung von Frosch- und Schildkrötenblut mit Hilfe von kolloidalem Eisenhydroxyd gehen Substanzen ins eiweißfreie Filtrat, die bei der Zuckerbestimmung nach Bertrand eine gewisse Menge Kupferoxydul in Lösung halten. Schiebt man eine Fällung mit Hg (NO₃)₂ ein, so werden die Substanzen entfernt. In derartig gereinigten Blutfiltraten konnte regelmäßig Zucker, im Mittel 0,035%, nachgewiesen werden⁴⁾. Nach Versuchen an Hunden scheint die Menge des gebundenen Blutzuckers gleich der des freien gewisse Veränderungen zu zeigen und im Stoffwechsel eine Rolle spielen zu können. Nach einer anfänglichen Konstanz zeigt der gebundene Blutzucker meist gleichzeitig mit dem freien eine Zunahme. Im Agoniestadium findet er sich im Maximum, während der freie Blutzucker abnimmt⁵⁾.

Im Blutplasma der verschiedenen Tiere ist Proteinzucker in wechselnder Menge enthalten. Während die aus den verschiedenen Organen extrahierten Eiweißstoffe bei der Hydrolyse Pentosen, wie Xylose, Ribose usw. liefern, bilden die Eiweißkörper des Blutes bei der Spaltung Glucose. Der Proteinzucker kann als eine der Übergangsstufen von den Eiweißstoffen zu den Kohlenhydraten betrachtet werden⁶⁾.

Der Eiweißzucker im normalen Venenblutplasma beträgt 0,6—0,8 g pro Liter; bei Nierenkranken fanden sich Werte von 0,97—2,66 g und zwar geht im allgemeinen die Höhe des Eiweißzuckers der des Harnstoffs parallel. Ein hoher Eiweißzuckergehalt ist prognostisch immer ungünstig⁷⁾.

Zur Prüfung der Frage des „gebundenen“ Zuckers wurde Blut diabetischer Hunde gegen mit etwas Glucose versetzte Ringersche Lösung dialysiert, und der Zucker in Proben des Dialysats bestimmt. Die Dialyse verläuft unregelmäßig; in der zweiten Stunde wird verzögert oder unterbrochen. Bei normalen Hunden treten solche Unregelmäßigkeiten nicht auf⁸⁾.

Das venöse Blutplasma der Muskeln ist an gebundenem Zucker (Eiweißzucker) reicher als das arterielle, im Gegensatz zum freien Zucker (Glucose). Es ist insbesondere der Quotient: Zucker im Plasmaeiweiß des Muskelvenenblutes gegenüber dem des arteriellen Plasmas verändert. Diese Verhältnisse lassen an eine aktive Beteiligung des Muskels beim Aufbau der Glucosepeptidverbindungen denken⁹⁾.

¹⁾ V. Henriques u. R. Ege, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **85**, 610—611 [1921]; *Biochem. Zeitschr.* **119**, 121—133 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 892.

²⁾ A. Hahn u. R. Offenbacher, *Dtsch. med. Wochenschr.* **45**, 1298—1300 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, II, 121.

³⁾ H. Chabanier, *Journ. d. chim. et pharm.* [7] **21**, 177 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 111.

⁴⁾ Ernst J. Lesser, *Biochem. Zeitschr.* **54**, 252—255 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1913**, II, 998.

⁵⁾ H. Bierry u. Lucie Fandard, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **156**, 2010—2012 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1913**, II, 1936.

⁶⁾ Henry Bierry u. Albert Ranc, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **158**, 278—280 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 996.

⁷⁾ H. Bierry u. F. Rathery, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **83**, 1590—1591 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 425.

⁸⁾ Israel S. Kleiner, *Journ. of Biolog. Chem.* **34**, 471—487 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, I, 307.

⁹⁾ Henry Bierry, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **168**, 1225—1228 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1919**, III, 649.

Die reduzierende Substanz im menschlichen Blute wird ebenso wie ein reduzierender Zucker durch Kochen mit NH_3 zerstört und ist unlöslich in Äther. Die Reduktionskraft des Blutes steigt nach der Hydrolyse mit HCl an, es muß also außer Glucose noch ein spaltbarer Zucker vorhanden sein¹⁾.

Der Gehalt des Blutes an freiem Zucker und an „Proteinzucker“ schwankt bei verschiedenen Individuen, ist aber bei jedem einzelnen recht konstant. Der Zuckerspiegel beider Zuckerarten im Blut (glykämischer Index) ist für jedes Individuum charakteristisch und spezifisch²⁾.

Im Blute von Diabetikern und normalen Menschen sowie in den enteweißten roten Blutkörperchen von Kaninchen konnten komplexe Kohlenhydrate nicht nachgewiesen werden. Wurden Lösungen komplexer Kohlenhydrate wie von Glykogen oder roher Kartoffelstärke in kleineren Mengen dem Gesamtblute zugesetzt, so waren sie in den Filtraten nicht nachzuweisen, wohl aber nach Zusatz von Kahlbaums „löslicher Stärke“. Ob die von Schumm³⁾ mit der Bangschen Reduktion ermittelten und auf Vorkommen komplexer Kohlenhydrate bezogenen hohen Blutzuckerwerte diese Bedeutung haben, mußte noch nachgeprüft werden⁴⁾.

Der Zuckergehalt des Blutes ist vor und nach Hydrolyse des Extraktes (Mikromethode Bangs)⁵⁾ gleich; Polysaccharide oder gebundene Glucose gehen nicht in die ausziehende Salzlösung über. Der „sucre virtuel“ im Sinne Lépines mußte also stark an die Eiweißstoffe gebunden sein⁶⁾.

Die sog. Restreduktion des Blutes ist nicht, wie Griesbach und Straßner⁷⁾ angeben, lediglich ein Produkt der alten Bangschen Methode⁸⁾. In vergorenen Blutauszügen wurde mit der Methode Lehmann-Maquenne reduzierende Substanz nachgewiesen. Bäckerhefe lieferte bei der Digestion mit Wasser ausnahmslos wasserlösliche, reduzierende Substanz. In welchem Umfange die neben der Glucose vorhandenen reduzierenden Bestandteile der eiweißfreien Blutauszüge bei den Gärungsvorgängen zerstört werden, ist unbekannt. In früheren Arbeiten angegebene Maximalzahlen für die Restreduktion sind insofern zu hoch, da ein ziemlich bedeutender Anteil der unvergärbaren reduzierenden Substanz aus der Hefe stammt. In einer früheren Arbeit angenommener Wert für den Gehalt des Blutes an vergärbarem Zucker bei gesunden Menschen muß als zu niedrig gelten. — Bangs Mikromethode gibt bei normalem menschlichen Blute ebenso hohe Werte wie Bangs alte Methode. Es empfiehlt sich, bei Bangs Mikromethode die Titration unter Einleiten von CO_2 auszuführen. Diese Methode bietet bei der Bestimmung der zwischen 0,05 und 0,1 mg liegenden Reduktionswerte z. B. zum Studium der Hypoglykämie beträchtliche Schwierigkeiten. Die Methode Lehmann-Maquenne ist für die Untersuchung des menschlichen Blutes sehr geeignet, sie gibt jedoch bei niedrigen Blutzuckerwerten etwas niedrigere Werte als die alte Bangsche Methode. Letztere Methode besitzt eine ziemlich allgemeine Anwendbarkeit; es ist ratsam, sie nur auf gut enteweißte Blutauszüge anzuwenden⁹⁾.

Bei Ultrafiltration durch Kollodiumfilter (Bechhold 7½% bei 10–12 Atm.) zeigte sich ein Teil der reduzierenden Substanz des Blutes unfiltrierbar, also kolloidal. Seine Menge ist von der Höhe des Zuckerspiegels abhängig¹⁰⁾. Die nach Vergärung des Zuckers verbleibende Restreduktion ist im Ultrafiltrat des Serums im allgemeinen derjenigen im unfiltrierten Serum gleich; die früher von Rusznyák beobachtete Verminderung der Gesamtrestreduktion im Ultrafiltrat muß also durch den kolloidalen Zustand eines Teiles des Serumzuckers bedingt sein. Dessen Größe ist ziemlich konstant etwa 0,02–0,03 g in 100 g Serum¹⁰⁾.

Die Glykogenspaltung ist in der Leber ein kontinuierlicher Prozeß. Der konstante Gehalt des Blutes an Zucker kommt dadurch zustande, daß der Zucker verbrannt, oder in den Muskeln, den übrigen Körperzellen und schließlich in der Leber selbst als Glykogen gespeichert und

¹⁾ Evelyn Ashley Cooper u. Hilda Walker, *Biochem. Journ.* **15**, 415–421 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 1507.

²⁾ H. Bierry, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **83**, 894 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 264.

³⁾ Schumm, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **96**, 228 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1916**, I, 585.

⁴⁾ S. Gutmann u. O. Adler, *Biochem. Zeitschr.* **83**, 11–17 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 683.

⁵⁾ Bang, *Biochem. Zeitschr.* **87**, 248, 264; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 224, 225.

⁶⁾ Gustaf Krok, *Biochem. Zeitschr.* **92**, 84–89 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, I, 490.

⁷⁾ Griesbach u. Straßner, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **88**, 199 [1913].

⁸⁾ O. Schumm, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **96**, 204–235 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1916**, I, 585.

⁹⁾ Stephan Rusznyák, *Biochem. Zeitschr.* **113**, 52–55 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 587.

¹⁰⁾ Stefan Rusznyák u. Géza Hetényi, *Biochem. Zeitschr.* **121**, 125–126 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 1045.

nach Bedarf wieder mobilisiert wird. Hyperglykämie entsteht, wenn die $[H^+]$ des Lebergewebes sich dem Optimum der Diastase nähert oder umgekehrt, oder wenn schließlich durch Mangel an Pankreashormon die Glykogenbildung zurückgeht¹⁾.

Über die physiologische Verteilung des Zuckers auf Plasma und Körperchen²⁾. Die roten Blutkörperchen sind zuckerfrei, wegen deren Volumen ist daher der Zuckergehalt des Blutplasmas größer als der des Gesamtblutes³⁾. Über die Permeabilität der roten Blutkörperchen für Glucose⁴⁾.

Es gelingt nicht, die für Traubenzucker nicht permeablen Blutkörperchen des Hammels permeabel zu machen⁵⁾. Beim Menschen sind die roten Blutkörperchen des zirkulierenden Blutes für Blutzucker leicht durchgängig, beim Kaninchen undurchgängig, beim Hunde, nach der hämatokritischen Methode bestimmt, undurchlässig. Bei der Hyperglykämie der Diabetiker ist das Volumen der roten Blutkörperchen vermehrt. In keinem der untersuchten Fälle war der Gehalt der roten Blutkörperchen an Zucker höher als der des Mediums, in welchem sie sich befanden⁶⁾. — Die Durchlässigkeit menschlicher Blutkörper für Glucose wird dadurch bewiesen, daß in isotonischer Lösung von dieser zwar sehr langsam, bei Zimmertemperatur aber in 1—3 Stunden bei 37° Hämolyse eintritt und daß sich auch das Volumen der Blutkörper in solcher Lösung vergrößert. — Die Blutkörper verschiedener Menschen verhalten sich nicht ganz gleich, diejenigen von nüchternen Leuten scheinen meist weniger durchlässig zu sein. — Die Blutkörperchen von Kaninchen, Hammel und Meerschweinchen sind erheblich widerstandsfähiger⁷⁾. — Die roten Blutkörperchen des Rindes, der Ziege, des Kaninchens und des Hundes sind für Glucose undurchdringlich, die des Menschen aber nicht⁸⁾.

Vergleichende Untersuchungen im strömenden Blute von Menschen, Pferden, Rindern, Hunden, Kaninchen und Gänsen zeigten, daß die Blutkörperchen sowohl im nüchternen Zustande wie nach Zufuhr von Glucose zuckerfrei sind. Auch unter gewissen pathologischen Verhältnissen — Hyperglykämie bei Diabetes, Vermehrung der Reststickstoffkörper bei gewissen Formen der Niereninsuffizienz oder bei Pneumonie, Hyperchlorämie bei Niereninsuffizienz — wurde Zucker ausschließlich im Plasma gefunden⁹⁾.

Ege¹⁰⁾ bezweifelt die Richtigkeit der Angaben von Falta und Richter-Quittner. — Desgleichen beweist Hagedorn¹¹⁾ auf Grund eigener Erfahrungen, daß Glucose in den Blutkörperchen von Venenblut, das von Hunden aufgefangen wurde, vorhanden ist. Osmotische Versuche¹²⁾ bestätigen das Ergebnis der chemischen Untersuchung, daß die roten Blutkörperchen von Ziege, Rind, Kaninchen und Hund für Glucose undurchgängig, diejenigen des Menschen durchgängig sind, ergaben aber für die Permeabilitätsgeschwindigkeit im letzten Falle sehr geringe Werte. Es wird angenommen, daß die Glucose beim Eindringen in das Blutkörperchenhäutchen an dieses gebunden oder adsorbiert wird. — Die Impermeabilität der Blutkörperchen der Menschen und des Kaninchens für Glucose wurde direkt bewiesen. Nur im nicht geronnenen Blut findet man die Blutkörperchen frei von Glucose. Die Glucose kann sich auch kolloidal mit letzteren verbinden¹³⁾. Das Teilungsverhältnis von Glucose im Menschenblut ist einigermaßen abhängig von der Konzentration. Glucose dringt in unveränderte menschliche Blutkörper in der Nähe von 0° sehr langsam ein, bei 25° etwa 50 mal schneller. Die Geschwindigkeit des Eindringens wird mit steigender Temperatur anfangs stark, bei höheren Graden weniger

¹⁾ E. Langfeldt, Journ. of Biolog. Chem. **46**, 403 [1920].

²⁾ E. Brinkmann u. E. van Dam, Biochem. Zeitschr. **105**, 93—95 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 217.

³⁾ A. Foyer, Nederl. Tijdschr. v. Geneesk. **65**, II, 866—871 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 772.

⁴⁾ R. Brinkmann u. E. von Dam, Biochem. Zeitschr. **108**, 74 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 734.

⁵⁾ P. György, Biochem. Zeitschr. **57**, 441—455 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 159.

⁶⁾ Shuzo Kozaura, Journ. of Physiol. **53**, 264—268 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 440.

⁷⁾ M. Bönniger, Biochem. Zeitschr. **103**, 306 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 22.

⁸⁾ Richard Ege, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **83**, 697 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 217.

⁹⁾ W. Falta u. M. Richter-Quittner, Biochem. Zeitschr. **100**, 148 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 307.

¹⁰⁾ Rich. Ege, Biochem. Zeitschr. **107**, 246 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 606.

¹¹⁾ H. C. Hagedorn, Biochem. Zeitschr. **107**, 248 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 607.

¹²⁾ Rich. Ege, Biochem. Zeitschr. **114**, 88—110 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 694.

¹³⁾ S. van Creveld u. R. Brinkman, Biochem. Zeitschr. **119**, 65—72 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1255.

beschleunigt. Vorbehandlung der Blutkörper mit Formalinlösung läßt den Zucker auch bei 0° sehr schnell eindringen¹⁾.

Der Blutzucker steht in keiner Beziehung zur Sauerstoffkapazität oder zum Sauerstoffgehalte des Blutes (bei Hunden²⁾).

Bei normalen Versuchspersonen bewirkt Zufuhr von Traubenzucker und Stärke eine bedeutende Zunahme des Blutzuckers bis 0,16–0,17%, ohne daß Glucosurie auftritt; erst eine weitere Erhöhung der Blutzuckermenge führt zur Glucosurie, die auch von der Geschwindigkeit der Zunahme des Zuckers im Blut abhängig ist. Stärke bewirkt eine gleichgroße, aber langsamere Zunahme der Blutzuckermenge als Glucose, aber eine geringere Glucosurie. Bei Diabetes bewirkt dieselbe Menge Kohlenhydrat eine stärkere Zunahme des Blutzuckers als beim Normalen. Die gleiche absolute Erhöhung der Blutzuckermenge führt beim Diabetiker zu einer viel stärkeren Zuckerausscheidung als beim Gesunden. Bei graviden Frauen kann trotz normaler oder subnormaler Blutzuckermenge Glucosurie bestehen; nach Einnahme von Kohlenhydrat steigt die Blutzuckermenge wenig, die Glucosurie sehr stark. — Eiweiß oder Fett allein haben keinen Einfluß auf die Menge des Blutzuckers beim Normalen, ebenso wenig Eiweißnahrung auf den Blutzucker beim Diabetiker. Zugabe von Fett zur Stärke vermindert den Blutzuckergehalt beim Gesunden wie beim Diabetiker. Nach gemischter Kost steigt die Blutzuckermenge regelmäßig an³⁾.

Die absolute Höhe der Blutzuckermenge ist von der Menge des eingeführten Zuckers (zwischen 1–10 g) sehr wenig abhängig. Durchschnittlich beobachtet man bei 1 g Zucker eine Zunahme um 0,05%, bei 2 g um 0,07%, bei 10 g um 0,09%. Es ist festzustellen, daß dieselbe Dosis, die auf einmal zugeführt, nur eine kurzdauernde geringe Erhöhung der Blutzuckermenge bewirkt, bei fraktionierter Zufuhr eine langdauernde Hyperglykämie herbeiführt. Die Konzentration der Zuckerlösung spielt dabei eine Rolle⁴⁾. Die normale Steigerung des Blutzuckergehaltes beim gesunden Menschen nach Darreichung von Glucose, besonders unter Verhältnissen, die Ermüdung bedingen, beruht nicht darauf, daß die Leber nicht imstande ist, den Zucker aufzunehmen, sondern daß der Zucker auf dem Wege zu den Muskeln und anderen Speichern sich befindet; die Verhältnisse im Ermüdungszustande würden sich dann durch ein gewisses Versagen dieser Speicher erklären⁵⁾. Nach Einnahme von 50 g Glucose steigt beim normalen Menschen der Blutzucker in einer 1/2 Stunde zum Maximum (0,16–0,18%), sinkt in der nächsten Stunde wieder zur Norm und darunter durch Wirkung eines zuckerspeichernden Mechanismus in der Leber, der beim Diabetiker fehlt. Die Kurve des Diabetikers, die nur die Resorption des Nahrungszuckers vom Darne her wiedergibt, zeigt beträchtlich höhere Werte und viel längere Dauer (4–5 Stunden) der Hyperglykämie⁶⁾.

Schon 10–20 g Glucose vermögen beim Menschen peroral zugeführt kurzdauernde Hyperglykämie hervorzurufen. Die Durchschnittskurve erreichte meist nach 1/2 Stunde die Maximalhöhe von etwa 130% vom Nüchternwert, blieb etwa 25 Minuten auf hyperglykämischen Werten und sank dann weniger steil als der Anstieg auf das Anfangsniveau. Offenbar ist das Glucosefixationsvermögen des Gesunden eine sehr variable Größe. Vielleicht läßt sich die Wirkung dieser kleinen Zuckermengen als Reiz vom Duodenum aus, der reflektorisch auf die Leber wirkt, im Sinne von Noordens erklären⁷⁾.

Rohdenburg, Bernhard u. Krehbiel⁸⁾ untersuchten die Zuckertoleranz bei 228 Fällen am Menschen. — Die Zufuhr von der Toleranz erheblich überschreitenden Mengen rohen Zuckers bewirkt bei kleinen Kindern eine starke und mehrere Stunden anhaltende Hyperglykämie, mit dem Höhepunkt nach einer Stunde. — In der Mehrzahl der Fälle ist eine erhebliche zweite Erhöhung der Kurve festzustellen und erst nach dieser sinkt der Blutzuckergehalt

¹⁾ Ernst Masing, Archiv f. d. ges. Physiol. **156**, 401–425 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1358.

²⁾ Ernest L. Scott u. A. Baird Hastings, Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **17**, 67–69 [1920]; Ausführl. Ref.: Ber. ges. Physiol. **6**, 226 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 967.

³⁾ Aage Th. B. Jacobsen, Biochem. Zeitschr. **56**, 471–494 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 46.

⁴⁾ Gunnar Boë, Biochem. Zeitschr. **58**, 106–118 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 284.

⁵⁾ George Graham, Journ. of Physiol. **50**, 285–295 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 666.

⁶⁾ H. Maclean u. O. L. V. de Wasselow, Quart. Journ. of med. **14**, 103. Ref.: Ber. ges. Physiol. **7**, 61 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 121.

⁷⁾ H. Staub, Zeitschr. f. klin. Med. **91**, 44–60 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1440.

⁸⁾ G. L. Rohdenburg, A. Bernhard u. Otto Krehbiel, Amer. journ. of the med. sciences **159**, 577 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 358.

zur Norm ab. — Eine ähnliche Kurve ergibt sich nach der Zufuhr der Stärke, jedoch zeigen die Werte einen weniger steilen Anstieg. — Casein und Fett bringen keine Veränderung des Blutzuckergehaltes hervor. Bei allen Zuckerversuchen kam es zu alimentärer Glucosurie von wechselnder Dauer und Intensität, bei den Stärkeversuchen nicht¹⁾.

Bei disponierten Pferden tritt bei Zuckerfütterung eine nicht erhebliche, vorübergehende Erhöhung des Blutzuckerspiegels ein, welche auch von einem geringen Übertritt geringer Zuckermengen in den Harn begleitet ist. Der bei gemischter, aber zuckerfreier Fütterung saure Harn nimmt während der Zuckerfütterungsperiode alkalische Reaktion an, um nach Aufhören der Zuckerfütterung wieder sauer zu werden. Außerdem wurde beobachtet, daß ein vor der Zuckerfütterung alkalischer Harn nach Beendigung der Zuckerfütterung sauer wird²⁾.

Bei einer großen Zahl Ratten war der Zuckergehalt des Blutes normal 0,13%, bei einem Wurf bis zu 100% höher. Fütterung mit Rohrzucker rief bei beiden Glucosurie, aber bei der Gruppe mit Hyperglykämie in bedeutend höherem Grade hervor³⁾.

Nach Zufuhr stärkehaltiger Nahrung in einer Menge, die als mittlere Kohlenhydratbelastung des Organismus aufzufassen ist, tritt beim ruhenden Manne stets eine deutliche Erhöhung des Zuckergehaltes im Blutplasma auf, die nach ausschließlicher Fleischnahrung vermißt wird. Diese amylogene Hyperglykämie ist entsprechend der langsamen Resorption der Nahrung nach 2—2½ Stunden deutlich nachweisbar. Sie zeigt, daß eine nicht unerhebliche Hyperglykämie unter dem Einfluß von alimentärer Kohlenhydratbelastung aller Art noch in die physiologische Breite normaler Blutzuckerschwankungen fallen kann⁴⁾.

Den Einfluß der Nahrung und der Bewegung auf den Blutzucker hat Moraczewski⁵⁾ untersucht. Nach der ersten Nahrungsaufnahme stieg der Blutzucker bei einer Anzahl gesunder und neurasthenischer Personen bei normaler Krankenhauskost nicht auf mehr als 0,12% und der höchste Wert nach dem Mittagessen wurde zu 0,17% gefunden. Nach Zufuhr von 100 g Rohrzucker fand sich stets eine geringe Zunahme, der Höchstwert war aber auch hiernach 0,17%. Bei vasculärer Hypertonie ist eine beträchtliche Erhöhung der Nüchternwerte, mindestens 0,11%—0,18% und 0,20% steigend; bei Zuckerzufuhr ist eine weitere Steigerung, dann zuweilen auch Glucosurie zu beobachten⁶⁾. 2—4 Stunden nach dem Genuß von Spargel tritt vorübergehende alimentäre Glucosurie ein⁷⁾. — Diabetiker und Gesunde wurden mehrere Tage mit Käse aus 3 l Milch kohlenhydratfrei ernährt, der Blutzuckergehalt und das Auftreten des Acetons täglich verfolgt. Bei beiden findet bei der kohlenhydratarmen Kost eine Abnahme des Blutzuckergehaltes statt. — Es besteht beim Gesunden wie beim Diabetiker eine untere klinische Grenze des Blutzuckergehaltes, bei der der Kohlenhydratstoffwechsel sein normales Verhalten einstellt und Aceton auftritt⁸⁾. — Bei Verfütterung der vitaminfreien Kost zeigte sich bei Tauben eine Tendenz zu Hyperglykämie mit Herabsetzung des Glykogengehalts der Leber⁹⁾. In allen Versuchen wurde der Blutzuckergehalt bei den mit poliertem Reis gefütterten Tauben im Durchschnitt erheblich höher als bei den normal ernährten gefunden¹⁰⁾. — Die Versuche, welche im übrigen große Schwankungen in den erhaltenen Werten ergeben, lassen erkennen, daß Glucose bei den Reistieren und den normal gefütterten Glykogen zum Verschwinden bringt und eine Abnahme des Blutzuckers zur Folge hat. Phlorrhizin ruft bei den Kontrollen eine Zunahme des Glykogens und des Zuckers hervor, bei den Reistieren eine Abnahme des Glykogens und eine geringe Zunahme des Zuckers. Adrenalin und Pituitrin hatten auf den Kohlenhydratstoffwechsel keinen nachweisbaren Einfluß. Schilddrüsen riefen bei den Reis-

¹⁾ Armande Frank u. Lotte Mehlhorn, *Jahrb. f. Kinderheilk.* **91**, 313 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 756.

²⁾ P. Waentig, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **97**, 191—209 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, II, 929.

³⁾ V. Schmidt, *Biochem. Zeitschr.* **81**, 209—216 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 123.

⁴⁾ A. Welz, *Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol.* **73**, 159—163 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1913**, II, 1692.

⁵⁾ W. von Moraczewski, *Biochem. Zeitschr.* **71**, 268—288 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1915**, II, 1149.

⁶⁾ Ernst Hirsch, *Biochem. Zeitschr.* **75**, 189—199 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, II, 332.

⁷⁾ M. Nußbaum, *Apoth.-Ztg.* **35**, 297 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 855.

⁸⁾ H. Chabanier, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **82**, 1108 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 179.

⁹⁾ Casimir Funk u. Graf Erwin v. Schönborn, *Journ. of Physiol.* **48**, 328—331 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 1060.

¹⁰⁾ Casimir Funk, *Journ. of Physiol.* **53**, 247—256 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 433.

tieren eine beträchtliche Zunahme des Zuckers hervor, bei beiden Reihen von Tieren ein Verschwinden des Glykogens und eine Zunahme des Aminostickstoffs. — Nebennierendrüsen führten zu vermehrt Glykogengehalt der Leber, mäßiger Zunahme des Blutzuckers und Abnahme des Aminostickstoffs¹⁾.

Bei Kaninchen bleibt der Blutzuckergehalt unabhängig von der Säure oder Basen bildenden Art der Ernährung²⁾.

Glucoseinjektionen bei Hunden, denen Schilddrüse und Glandulae parathyreoideae extirpiert waren, hatten zur Folge, daß der Zuckergehalt des Blutes wieder zur Norm anstieg; sie beeinflussten aber die Tetanie nur wenig³⁾. Die auf Thyreo-Parathyreoidektomie folgende Hypoglykämie ist demnach weder die Ursache noch die Folge der begleitenden Tetanie, vielmehr sind Hypoglykämie und Tetanie als zwei verschiedene Wirkungen anzusehen; erstere als Wirkung auf den den Blutzucker regulierenden Mechanismus, letztere als solche auf das Nervensystem. — Injektionen von Calciumlactat bewirkten zeitweiliges Ansteigen des Blutzuckergehaltes und unterdrückten zugleich für einige Zeit die Tetanie³⁾. Die Dauer einer durch intravenöse Zufuhr von Glucose hervorgerufenen Hyperglykämie steht im Verhältnis zur angewandten Menge. Von gleichzeitig injizierten Organextrakten verlängern Adrenalin und Hypophyse die Hyperglykämie, während frischer Pankreasextrakt sie verkürzt⁴⁾. Bei intravenöser Injektion von Traubenzucker an milzlosen Tieren kommt deutlichere und länger dauerndere Hyperglykämie im Vergleich mit den Normaltieren vor⁵⁾.

Pepton intravenös injiziert, ruft bei Kaninchen eine Neigung zur Vermehrung der Blutzuckermenge herbei; Verminderung trat in keinem Falle ein. Gelatine oder Eialbumin intravenös injiziert, hatte keinen Einfluß. Die durch Adrenalin erzeugte Hyperglykämie wird durch Pepton (Gelatine, Eialbumin)-Injektion nicht geändert, dagegen nimmt die Adrenalinglykosurie merklich ab. Es ist an einen Einfluß des Peptons auf die Durchlässigkeit der Niere für Zucker zu denken⁶⁾. Die früheren Befunde über das Auftreten von Hypoglykämie bei Hunden nach intravenöser Zufuhr von Pepton⁷⁾ werden bestätigt. Das entgegengesetzte Ergebnis Kuriyamas an Kaninchen kommt nicht in Betracht, da diese Tiere auf Pepton nicht reagieren⁸⁾.

Kreist Glucose mit Blut in dem Pankreas, so findet eine starke Abnahme der Glucose statt. — Dient als Lösungsmittel Tyrodsche Flüssigkeit, so ist die Abnahme bedeutend geringer⁹⁾.

Kreist in der überlebenden Hundemilz glucosehaltiges Blut, so nimmt das Reduktionsvermögen des Blutes bis zu 25% ab. Der Kohlenhydratgehalt der Milz steigt, jedoch nicht im Maße des Glucoseverlustes. Kreist Glucose mit Tyrodscher Flüssigkeit, so geht das Reduktionsvermögen zurück, unter gleichzeitigem Ansteigen des Kohlenhydratgehaltes der Milz¹⁰⁾. Es läßt sich an der Froshniere zeigen, daß bei Steigerung der Glucosemenge in der Durchströmungsflüssigkeit die Glomerulushaut für Glucose in mit deren Gehalt in der Flüssigkeit steigendem Grade durchlässig wird. Die Membran wird krank, und man kann auf Grund dieser Beobachtungen auch von einer Toleranz der Niere für Glucose sprechen¹¹⁾.

Nach der Transfusion von kleinen Mengen Normalblut bei einem Diabetiker wurde in zwei Fällen ein plötzlicher Absturz der hyperglykämischen Kurve beobachtet (34 bzw. 31%

¹⁾ Casimir Funk, Journ. of Physiol. **53**, 247—256 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 433.

²⁾ Louise Mc. Danell u. Frank P. Underhill, Journ. of Biolog. Chem. **29**, 233—243 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 764.

³⁾ Frank P. Underhill u. Norman R. Blatherwick, Journ. of Biolog. Chem. **19**, 119 bis 126 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 797.

⁴⁾ Ch. Achard, A. Ribot u. Léon Binet, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **82**, 788—793 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 689.

⁵⁾ Tokuji Togawa, Biochem. Zeitschr. **109**, 1—17 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 53.

⁶⁾ Shigenobu Kuriyama, Journ. of Biolog. Chem. **29**, 127—139 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 767.

⁷⁾ Shigenobu Kuriyama, Journ. of Biolog. Chem. **22**, 417 [1915].

⁸⁾ Hugh Mc Guigan u. E. L. Ross, Journ. of Biolog. Chem. **30**, 175—179 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 292.

⁹⁾ Camillo Artom, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **25**, II, 466—471 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 65.

¹⁰⁾ Camillo Artom, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **25**, II, 513—516 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 173.

¹¹⁾ H. J. Hamburger u. R. Brinkman, Biochem. Zeitschr. **94**, 131—138 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 287.

des Ausgangswertes). Besonders erheblich sank der Blutzuckerspiegel des Diabetikers nach intravenöser Injektion einer kleinen Menge hyperglykämischen Blutes (42% des Ausgangswertes). Die bedeutendste Blutzuckerabnahme war stets 30 Minuten nach der Transfusion nachweisbar. Infolge einer Normalblutinjektion erschien ein alimentär bedingter Anstieg des Diabetikerblutzuckerspiegels um 30 Minuten verzögert. Für die Blutzuckerabnahme sind nach Ausschluß anderer Faktoren besondere Bestandteile des Blutes, in erster Linie die Pankreashormone, verantwortlich zu machen¹⁾.

Bei einer Hyperglykämie im Blute des rechten Herzens fand sich stets auch eine Hyperglykämie im peripheren Blute. — Erstere war nur bei hohem Blutzuckergehalt (0,2%) um ein geringes (0,02355%) höher²⁾.

Die Nierenzelle hat eine gewisse sekretorische Fähigkeit für die Glucose, indem sie durch ihre Sekretion den Blutzuckergehalt zu regulieren sucht. Die Harnstoffausscheidung verläuft unabhängig von der Zuckerausscheidung³⁾.

Paralleluntersuchungen haben ergeben, daß nüchtern oder im Ruhezustand der Zuckergehalt im Blut und im Lumbalpunktat der gleiche ist. Die Tagesschwankungen sind im letzteren nicht so groß wie im Blut⁴⁾.

Der Blutzuckergehalt ist bei niedriger Außentemperatur meist höher, bei höherer Außentemperatur tiefer, doch besteht zwischen beiden ein kausaler Zusammenhang. Bei Tieren, die durch Eingriffe am Nervensystem ihr Wärmeregulationsvermögen verloren haben, ist keine konstante Abweichung von den normalen Blutzuckerverhältnissen nachweisbar; kein Parallelismus zwischen Fieberhöhe und Blutzucker. Die Höhe des Blutzuckers läßt weder Schlüsse auf die Zuckermobilisierung noch auf den Zuckerverbrauch zu⁵⁾. Mit Änderungen der Temperatur gehen auch solche des Blutzuckergehaltes einher. In Agoniezustand erleiden beide einen beträchtlichen Sturz. Es findet aber zugleich ein Anwachsen des an Eiweiß gebundenen Zuckers statt, den Bierry⁶⁾ als zweite Reserveform des Zuckers ansieht. — Das Verhalten des Blutzuckers im Hochgebirge sowie nach Besonnung, Bestrahlung und Überwärmung siehe Frenkel-Tissot⁷⁾. Im Kohlensäurebad findet eine Steigerung des Blutzuckergehaltes schon nach 10 Minuten bei einer Temperatur des Bades unter 34° statt. Die physiologische Wirkung des Bades ist eine Mobilisierung des Zuckers in erster Linie aus der Leber⁸⁾. Der Blutzucker zeigte bei den Teilnehmern eines Armeegepäckmarsches geringe Schwankungen⁹⁾. Erregung während des Fliegens bedingt eine proportionale Erhöhung der Blutzuckermenge¹⁰⁾. Beim Kaninchen genügen Fesselung und die zur Blutentnahme nötigen Manipulationen allein, um in allen Fällen Hyperglykämie, in manchen auch Glykosurie hervorzurufen. Der Eintritt der Glykosurie ist abhängig von dem Zuckergehalt des Blutes; im Durchschnitt erschien bei einem Blutzuckergehalt von 0,27—0,35% Zucker im Harn. Ein deutlicher Einfluß von narkotischen Mitteln auf die Blutzuckerzunahme ließ sich nicht feststellen¹¹⁾.

Der Blutzuckergehalt betrug bei Hunden normalerweise 0,08—0,12%; psychische Erregungen (Fesselung, Freilegung von Gefäßen) verursachten Hyperglykämie. Morphinum-, Äther-, Chloroformnarkose hatten ebenfalls Hyperglykämie zur Folge, aber in erheblich ge-

¹⁾ Paule Suse Grünthal, Dtsch. med. Wochenschr. **47**, 97—98 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 508.

²⁾ Wilhelm Nonnenbruch, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **86**, 251 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 678.

³⁾ P. Camot, F. Rathery u. P. Gérard, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **84**, 486 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 66.

⁴⁾ Michel Polonovski u. E. Duhot, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **84**, 687—688 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1339.

⁵⁾ Hermann Freund u. Fritz Marchand, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **73**, 276—291 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1814.

⁶⁾ H. Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **169**, 1112 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 307.

⁷⁾ H. C. Frenkel-Tissot, Dtsch. Archiv f. klin. Med. **133**, 286—305 [1920]; Ausführl. Ref.: Ber. ges. Physiol. **4**, 516—517 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 334.

⁸⁾ Walter Arnoldi, Berliner klin. Wochenschr. **53**, 619—620 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 187.

⁹⁾ Joh. Feigl (mit A. V. Knack und H. Koopmann), Biochem. Zeitschr. **76**, 297—312 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 930.

¹⁰⁾ G. Marañon, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **82**, 631—633 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 582.

¹¹⁾ E. Hirsch u. H. Reinbach, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 122—141 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1697.

ringerem Grade als beim Kaninchen; diese Hyperglykämie beruht nicht auf direkter Wirkung der Substanzen, sondern sie ist die Folge der durch die Narkose verursachten Veränderung physiologischer Bedingungen¹⁾. Bei allen schweren Fällen steigen infolge der Hungerkur zu Anfang die Blutlipoiden an, während der Blutzucker fällt. In den leichten Fällen bewegt sich der Blutfall dem Blutzucker parallel²⁾.

Blutzuckeruntersuchungen an normalen Menschen zeigten, daß die Kohlenhydratassimilation nach 15 Stunden Hunger oder länger vermindert ist, ebenso nach Arbeitsleistung oder nach möglichst reiner Eiweißfett-diät. Kohlenhydrate oder das im Körper vorhandene Glykogen aktivieren die Zuckerfermente. Es gibt eine „Bereitschaftsstellung“ für die Kohlenhydratassimilation; man kann auch von Gleichgewichtsfermenten sprechen, die das durch plötzliche zu hohe Konzentration im Blut gestörte Gleichgewicht herstellen³⁾.

Der Blutzuckergehalt im Hunger ist bei normalen Menschen 70—102 mg, im Durchschnitt 85 mg, bei etwa der Hälfte 80—82 mg, also recht konstant. Einnahme von Zucker bewirkt die schnellste und stärkste, Stärke eine langsamere, Eiweiß eine geringe und noch langsamere Steigerung. Fett oder Öl senkt den Blutzuckerspiegel bei gemischter Kost⁴⁾. Bei stärke- und zuckerfreier Gemüsekost steigt der Blutzucker ebenfalls an. HCl wirkt ähnlich, Alkali verzögert den Anstieg. $\frac{1}{2}$ Stunde nach dem Essen sinkt der Blutzuckerspiegel von 84—60, wenn auch der Harn alkalisch sein kann; nach $\frac{3}{4}$ Stunden ist er 80, nach 1 Stunde 120 mg. — Bei Kaninchen fehlt die Blutzuckersteigerung nach der Fütterung, wenn die Leber durch Hydrazinphosphat geschädigt ist. — Bei Hunden nach Pankreasentfernung steigt der Zucker erst an, wenn weniger als $\frac{1}{4}$ Drüse zurückgeblieben ist. — Eine Erklärung der Tatsachen wird gegeben⁴⁾.

Bei hungernden Hunden bleibt der Blutzuckergehalt bei gleichwertiger Abnahme des Fettgehaltes konstant. Während der Vergiftung mit Hydrazin nimmt der Fettgehalt des Blutes bis zu einem Maximum zu, während parallel dazu der Zuckergehalt abnimmt. Sodann nimmt die Menge des Zuckers wieder zu, die des Fettes ab, bis wieder das normale Verhältnis, dem Hungerzustand des nicht vergifteten Tieres entsprechend hergestellt ist⁵⁾.

Versuche an Kaninchen zeigen, daß weder Überschwemmung mit Schilddrüsensubstanz, noch Entfernung der Thyreoidea den normalen Blutzuckergehalt beeinflussen. Die durch Adrenalin erzeugte Hyperglykämie ist ebenfalls unabhängig von der Wirkung der Schilddrüse. Dagegen zeigt sich ein ausgesprochener Antagonismus zwischen Schilddrüse und Hypophysenextrakt, der sich in der Wirkung des Pituitrins auf die Adrenalinglykämie äußert. Diese wird durch Pituitrin gehemmt, die hemmende Wirkung wird durch Schilddrüsentabletten aufgehoben. Werden die Schilddrüsen exstirpiert, so ist die Hemmung durch Pituitrin um das Mehrfache verstärkt. Der glanduläre Teil der Hypophyse scheint bezüglich der Wirkung auf die Blutzuckerregulation die Schilddrüse vertreten zu können⁶⁾.

Injiziert man Kaninchen einige Kubikzentimeter Blut eines anderen Kaninchens, bei dem durch Klemmung der Luftröhre Asphyxie und Zunahme des Blutzuckers hervorgerufen war, so steigt bei dem zweiten der Blutzucker auch stark an. — Diese Zunahme fehlt nach Injektion von normalem Kaninchenblut, auch nach Zusatz entsprechender Mengen Glucose vor Injektion⁷⁾.

Injiziert man einem gesunden Hund Pankreasextrakt, so findet eine merkliche Verminderung des Blutzuckers und der Harnstoffmenge im Blut und im Urin statt. Bereitet man den Extrakt zur Injektion mit $\frac{1}{3}$ des Pankreas, so findet nur geringe Wirkung auf die Glykosurie und Glykämie statt. Nimmt man dagegen $\frac{2}{3}$, so ist die Verminderung sehr viel beträchtlicher. Exstirpiert man einem Tier das Pankreas und injiziert dann in die Vena jugularis oder in den Pfortaderkreislauf Pankreasextrakt, so wird die Hyperglykämie herabgesetzt, ja es kann sogar die Hyperglykämie vorübergehend aufheben. Auch die Glykosurie kann vorübergehend gemindert oder ganz aufgehoben sein⁸⁾.

¹⁾ E. Hirsch u. H. Reinbach, Zeitschr. f. physiol. Chemie **91**, 292—308 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 427.

²⁾ N. F. Blau u. S. T. Nicholson jr., Archiv of intern. Med. **26**, 738. Ref.: Ber. ges. Physiol. **7**, 189; Chem. Centralbl. **1921**, III, 248.

³⁾ H. Staub, Biochem. Zeitschr. **118**, 93—102 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1209.

⁴⁾ P. J. Cammidge, J. A. Cairns Forsyth u. H. A. H. Howard, Brit. med. Journ. **1921**, II, 586—591; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1479.

⁵⁾ Frank P. Underhill u. Emil J. Baumann, Journ. of Biolog. Chem. **27**, 169—172 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 965.

⁶⁾ Gunnar Böe, Biochem. Zeitschr. **64**, 450—470 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 577.

⁷⁾ K. Yamakami, Amer. Journ. of Physiol. **50**, 177 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 858.

⁸⁾ Paulesco, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **85**, 555—559 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 65.

Reizung der Hypophyse ruft bei Hunden unabhängig von der Äthernarkose Hyperglykämie hervor. — Diese Hyperglykämie bleibt aus nach Durchschneidung des Rückenmarks in Höhe des zweiten Brustwirbels und der Splanchnicusnerven, nicht aber nach Durchschneidung der Nerven des Lebertails. Nach Entfernung der Hypophyse tritt für 3—5 Stunden Hyperglykämie ein, dann bleibt der Zuckerspiegel bis zum Tode normal¹⁾.

Die nach der Blutentziehung auftretende Hyperglykämie bei Kaninchen ist nur eine relative; der Gesamtzuckergehalt des Blutes vor und nach der Blutentziehung war in der Regel derselbe. Der Organismus hat das Bestreben, die Zuckerzufuhr zu den Geweben stets auf annähernd der gleichen Höhe zu halten. Wird an Stelle des entnommenen Blutes die gleiche Menge NaCl-Lösung injiziert, so schwindet nach 2 Stunden auch die relative Hyperglykämie²⁾. Ausgiebiger Aderlaß läßt sich bei ruhig sitzenden kräftigen Kaninchen aus den Ohrgefäßen ausführen, ohne daß die Tiere dabei Zeichen von Erregung geben³⁾. — Einmaliger großer Aderlaß (mindestens 50 ccm) steigert dann die Blutzuckermenge nicht, oder nur unbedeutend, ebenso wenig wiederholte Aderlässe (10—20 ccm), selbst wenn die Gesamtmenge dabei bis 118 ccm ausmacht. Dagegen tritt nach wiederholtem großen Aderlaß regelmäßig Steigerung bis zu 0,24—0,31% ein, und durch frühere Blutentnahmen geschwächte und anämische Tiere reagieren auch schon auf einen größeren Aderlaß. — Bei Hungertieren tritt nach den ersten Aderlässen Hypoglykämie und erst nach mehreren Hyperglykämie ein, die dann auch zunächst geringer ist als bei normalen Tieren. — Bei mit Kohlenhydraten überfütterten Tieren tritt Hyperglykämie leichter ein mit entsprechend höheren Werten und mit leichter Glykosurie im Gefolge. — Abhängigkeit des Hyperglykämiegrades vom Anfangszuckerwert des Blutes konnte nicht festgestellt werden³⁾.

Zur Hyperglykämie führende Reize wie Aderlaß, Fesselung, Äthernarkose, Diuretin, schmerzhaft Reizung sensibler Nerven Elemente versagen auch bei ihrer Großhirnhemisphären beraubten Kaninchen nicht. Die bei solchen Tieren erzeugten Steigerungen der Blutzuckerkonzentration bewegen sich annähernd in denselben Grenzen wie bei normalen Tieren. — Da bei großhirnlosen Tieren nicht mehr von psychischer Hyperglykämie gesprochen werden kann, so muß gefolgert werden, daß die Affekte wie Schreck, Angst, Schmerzempfindung beim Kaninchen nur eine untergeordnete Rolle bei der Zuckermobilisierung spielen⁴⁾.

Blutverluste von genügender Größe bedingen bei Kaninchen Erhöhung der Blutzuckerkonzentration im Blut und Plasma, die vielfach schon wenige Minuten nach der Blutentziehung eintritt und nach verhältnismäßig kurzer Zeit selbst bei beschränkt fastenden Tieren wieder verschwindet. Die Hyperglykämie tritt leichter ein, wenn die gesamte Alkalireserve des Körpers durch Beiringung von Säure vermindert ist, weniger schnell nach Zufuhr von Alkali. Danach scheint eine Störung des Säure-Basengleichgewichts in den Gewebszellen eine wesentliche Ursache der Veränderungen im Blutzuckergehalt zu sein⁵⁾.

Nach Eventeration nimmt der Blutzuckergehalt sowohl bei normalen als beim pankreasdiabetischen Hunde sehr stark ab. Es wird also auch beim pankreasdiabetischen Tier Zucker verbraucht, wobei noch fraglich bleibt, ob er auch vollständig verbrannt wird. — Eine Übertragung dieses Ergebnisses auf das intakte pankreasdiabetische Tier ist allerdings nicht ohne weiteres zulässig⁶⁾.

Die Peptonhypoglykämie wurde auf Veränderungen im Portal- und Leberkreislauf gedeutet⁷⁾. Unterbindung der Portalvene steigerte die Glykämie, die der Leberarterie allein oder gleichzeitig mit jener nicht, ebensowenig Hypervenenosität der Leber, wohl aber Hyperarterialität⁸⁾.

¹⁾ Robert W. Keeton u. Frank C. Becht, Amer. Journ. of Physiol. **49**, 248 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 899.

²⁾ Albert A. Epstein u. George Baehr, Journ. of Biolog. Chem. **18**, 21—27 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 582.

³⁾ Ernst Hirsch, Biochem. Zeitschr. **70**, 191—212 [1915].

⁴⁾ Suketaka Morita, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **78**, 188—207 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 797.

⁵⁾ Arthur L. Tatum, Journ. of Biolog. Chem. **41**, 59—73 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 110.

⁶⁾ J. Kraus u. M. Seiner, Biochem. Zeitschr. **66**, 56—62 [1914].

⁷⁾ Hugh Mc. Guigan u. E. L. Ross, Journ. of Biolog. Chem. **22**, 417 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 1901.

⁸⁾ Hugh Mc Guigan u. E. L. Ross, Amer. Journ. of Physiol. **39**, 480—490 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1258.

Der Gehalt des Blutes an Zucker war bei Hunden, denen man die Glandulae parathyreoideae und die Schilddrüse entfernt hatte, stark reduziert und in einem Fall gleich Null¹⁾. Einseitige Entfernung der Nebennieren beeinflusst den Blutzucker- und den Glykogengehalt der Muskulatur und Leber nicht. Doppelseitige Entfernung erzeugt zunächst leichte Hyperglykämie und Glykogenschwund, die bald wieder aufhört²⁾. Verletzungen der Bauchspeicheldrüse ändern das Verhalten der provozierten Hyperglykämie nicht. Exstirpation verlängert ihre Dauer, doch läßt sie durch Injektion von Adrenalin nicht zustandekommen³⁾.

Totalexstirpation des Pankreas bei nicht graviden Hunden führt innerhalb 7—12 Stunden zu einem Pankreasdiabetes⁴⁾. Völlige Pankreatektomie bei trächtigen Hunden kurz vor der Geburt hat keine Hyperglykämie und Glucosurie zur Folge, solange die Föten am Leben sind und die placentaren Zusammenhänge nicht getrennt sind. Bei Beginn der Wehen steigt der Blutzucker, so daß die Hyperglykämie mit nachfolgender Glykosurie, die für schweren Pankreas- wie klinischen Diabetes charakteristisch ist, mit Beendigung des Partus einsetzt. Die Abwesenheit des Diabetes während der Gravidität kann von einer vom fötalen Pankreas an das mütterliche Blut abgegebenen Substanz herrühren oder auf einer entgiftenden Wirkung derselben beruhen⁴⁾. — Die Durchblutung von völlig pankreasdiabetischen Hunden mit normalem Blut führt zu einer vorübergehenden, 4—8 Stunden dauernden Herabsetzung der Hyperglykämie und Glykosurie. Analoge Transfusionen von diabetischem Blut an diabetische Hunde haben keinen Einfluß auf die Hyperglykämie. Aus den Versuchen von Carlson und Ginsburg⁵⁾ geht nicht hervor, daß der durch die Hyperglykämieherabsetzung nicht ausgeschiedene Zucker hinterher als überschüssiger Zucker wieder zur Ausscheidung gelangt. Die Bluttransfusion läßt die Tätigkeit der Nieren beim normalen wie diabetischen Hund ungestört; die zeitweilige Herabsetzung der Glykosurie beim pankreasdiabetischen Tier während der Transfusion des normalen Blutes beruht auf der Minderung der Hyperglykämie und nicht auf einer Schädigung der Nieren⁵⁾.

Bei Beschränkung des Blutkreislaufes auf Darm, Lungen und Herz nimmt der Blutzucker während der Zuckerresorption im allgemeinen nicht zu, sondern ab, und zwar um so mehr, je länger der Versuch dauert; der Zucker gelangt somit nicht als solcher ins Blut. Bei dem Versuch war die Wirkung des Nervensystems verändert, und die Wirkung des Adrenalins ausgeschaltet. Unter diesen Versuchsbedingungen kann der Zucker von der Bauchhöhle aus als solcher resorbiert werden. Plasma enthält an totalem Zucker 0,18%, Blutkörperchen 0,06%. Der Blutzucker ist in freiem Zustande befindlich. — Im Blute ist die Anwesenheit eines Disaccharids nicht anzunehmen⁶⁾.

Werden außer Darm, Lungen und Herz sämtliche Organe, auch das Pankreas, aus dem Blutkreislaufe ausgeschaltet, so steigt nach Injektion von 10proz. Glucoselösung der Blutzuckergehalt, während er bei Versuchen, bei denen das Pankreas im Kreislaufe belassen war, vermindert wird⁷⁾.

Der Blutzuckergehalt eines Hundes, aus dessen großem Blutkreislauf sämtliche Organe ausgeschaltet waren, erfuhr nach Einführung einer großen Menge Glucoselösung in den Darm eine Zunahme, während unter denselben Bedingungen, aber unter Belassung des Pankreas, im Blutkreislaufe eine Abnahme eintrat⁸⁾.

Bei Hyperthyreoidismus ist der Blutzucker an sich viel höher als bei Normalen. Bei Krankheiten, die Hypofunktionen endokriner Drüsen darstellen, besteht die Hyperglykämie nach Traubenzucker länger als bei Normalen⁹⁾. Bei akuten Fieberzuständen wird Glucose un-

¹⁾ Frank P. Underhill u. Norman R. Blatherwick, Journ. of Biolog. Chem. **18**, 87—90 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 579.

²⁾ M. A. Catan, B. A. Houssay u. P. Mazzocco, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **84**, 164 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 136.

³⁾ Ch. Achard, A. Ribot u. Léon Binet, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **82**, 1232—1235 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 308.

⁴⁾ A. J. Carlson u. H. Ginsburg, Amer. Journ. of Physiol. **36**, 217—222 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 39.

⁵⁾ A. J. Carlson u. H. Ginsburg, Amer. Journ. of Physiol. **36**, 280—293 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 39.

⁶⁾ K. v. Körösy, Zeitschr. f. physiol. Chemie **86**, 356—367 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1315.

⁷⁾ K. v. Körösy, Centralbl. f. Physiol. **29**, 5—6 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 547.

⁸⁾ K. v. Körösy, Zeitschr. f. physiol. Chemie **98**, 37—48 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 399.

⁹⁾ John A. Kilian, Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **17**, 91—93 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 643.

genügend zerstört und ausgenützt. Der Blutzuckergehalt wird auch bei normalen Personen durch Zufuhr von nur 20 g Glucose gesteigert, aber vorübergehend (1 Stunde), bei akuten Fieberzuständen dagegen für längere Zeit¹⁾. Nonnenbruch und Szyszk²⁾ untersuchten an Herzkranken, wie rasch Glucose nach intravenöser Injektion (30—60 g in 15—20 Proz. Lösung) aus dem Blute verschwindet und beobachteten die dabei stattfindenden Veränderungen der Blutkörperchenzahl, des Serumweißes, des Serumkochsalzes und die Intensität der Glucosurie. Der Blutzucker stieg nur wenig an (maximal 0,37%). Der Zuckerverlust durch den Harn betrug nur 1—2% und war etwas höher bei reichlicher Diurese.

Während normal der Schwellenwert mit dem Zuckergehalt des Blutes und sogar stärker ansteigt, ist dies bei manchen Personen mit renaler Diabetes nicht der Fall. Die Schwankungen des Schwellenwertes für Zucker stehen in keinem Zusammenhang mit denen für andere Substanzen. Phlorrhizin setzt die Schwelle herab, Nebennieren- und Hypophysenextrakte setzen sie durch Erhöhung des Blutzuckerspiegels herauf³⁾. Im Verlaufe von Encephalitis lethargica fand sich immer ein vermehrter Zucker des Blutes und Liquors⁴⁾. — Der Blutzucker zeigt bei Psychosen keinen gesetzlichen Zusammenhang mit der Affektlage⁵⁾. Die bei der Asphyxie auftretende beschleunigte Adrenalinausscheidung und Zunahme des Blutzuckers sind hauptsächlich durch den Sauerstoffmangel bedingt; der Kohlensäureüberschuß wirkt höchstens unterstützend⁶⁾. Die beiden Erscheinungen kommen durch Einwirkung auf das Zentralnervensystem zustande, indem der Splanchnicus den Reiz übermittelt. Wird der Splanchnicus durchschnitten, so ruft starke Anoxyhämie beide Erscheinungen durch periphere Wirkung hervor. Die Zunahme des Blutzuckers ist nur zum Teil durch die vermehrte Abgabe von Adrenalin bedingt⁶⁾. — Bei akuten und chronischen Nierenentzündungen fand sich in der Regel eine Hyperglykämie. Die Ursache dieser Hyperglykämie muß eine tiefgreifende Störung der Ausscheidung sein, deren Wesen sich aber noch nicht bestimmen läßt⁷⁾.

Der Blutzucker erfuhr im Frühstadium der akuten gelben Leberatrophie eine echte Steigerung zu einer kaum hyperthermisch erklärlichen Hyperglykämie ohne eigentliche Glucosurie. Später sinkt er meist nicht unerheblich⁸⁾. Als allgemeine Regel besteht bei Lebercirrhosen, Urobilinurie, Cholaurie eine fast konstante, wenn auch verschiedengradige Hyperglykämie. — Bei 10 von 11 darauf untersuchten Kranken trat nach 150 g Glucose auf nüchternen Magen Glykosurie auf. Bei beträchtlicher Hyperglykämie konnte ein sehr entwickelter Nebenkreislauf festgestellt werden⁹⁾. Es fanden sich starke glykämische Reaktionen bei Krankheiten, bei denen man mit einer Erregung des vegetativen Nervensystems, besonders mit einer Erhöhung des Sympathicotonus rechnet. Andererseits wurde bestätigt, daß Hypophysin und andere gleichartige Präparate die durch Adrenalin hervorgerufene Hyperglykämie deutlich hemmen. Den nüchternen Blutzuckerstand vermochte Hypophysin nicht herabzudrücken, auch nicht bei Diabetikern. Dagegen zeigt sich ein hemmender Einfluß auf die alimentäre Hyperglykämie. Demnach kommt auch diese Blutzuckererhöhung auf nervösem Wege über das chromaffine System zustande. Die absolute Höhe der Hyperglykämie hängt nicht allein mit der Zuckerausscheidung zusammen. Es kann zu hohen Blutzuckerwerten ohne Glykosurie kommen und zu Glykosurie bei mäßiger Blutzuckererhöhung¹⁰⁾.

Untersucht wurde das Verhalten des Kohlendhydratstoffwechsels bei Erkrankungen von Drüsen mit innerer Sekretion. Bei Morbus Basedowii zeigte sich auch in ausgesprochenen

¹⁾ Ch. Achard, A. Ribot u. Léon Binet, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **82**, 775—778 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1919**, III, 583.

²⁾ W. Nonnenbruch u. W. Szyszk, *Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol.* **86**, 281 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 678.

³⁾ H. Chabanier u. Marg. Lebert, *Presse méd.* **28**, 553—556 [1920]. *Ausführ. Ref.: Ber. ges. Physiol.* **5**, 76; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 424.

⁴⁾ Laport u. Rouzaud, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **83**, 392 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 24.

⁵⁾ Wuth, *Zeitschr. f. d. ges. Neurol. u. Psychiatr.* **64**, 83. *Ref.: Ber. ges. Physiol.* **7**, 204 [1921].

⁶⁾ C. H. Kellaway, *Journ. of Physiol.* **53**, 211—254 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 439.

⁷⁾ A. Grigaut, P. Brodin u. Rouzaud, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **83**, 53—55 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 544.

⁸⁾ Joh. Feigl u. H. Luce, *Biochem. Zeitschr.* **86**, 48—97 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1918**, I, 847.

⁹⁾ A. Chauffard, P. Brodin u. Zizine, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **85**, 305—307 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 1447.

¹⁰⁾ Georg Eisner u. O. Forster, *Berliner klin. Wochenschr.* **58**, 839—842 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 897.

Fällen keine Störung des Kohlenhydratstoffwechsels (Hyperglykämie, Glucosurie). Bei Hypothyreoidismus wurden keine abschließenden Befunde erzielt. Bei den verschiedensten Affektionen der Hypophyse besteht Hypoglykämie und Kohlenhydratsteigerung. Bei Morbus Addisonii ließ sich in 5 Fällen ein niedriger Blutzuckergehalt feststellen. In mehreren Fällen von Pankreaserkrankungen, wo eine spontane Glucosurie fehlte, ließ sich durch Prüfung auf alimentäre Hyperglykämie und Glucosurie der pankreatogene Ursprung des Leidens aufdecken¹⁾.

Nach Injektion von Salzlösung war der Blutzucker beim Menschen während weniger Stunden herabgesetzt²⁾. — Natriumcarbonat, Kaninchen intravenös zugeführt, ruft eine kurze Zeit dauernde Herabsetzung des Blutzuckergehaltes herbei. Die durch Adrenalin hervorgerufene Hyperglykämie und Glykosurie wird durch vorangehende Natriumcarbonatinjektion merklich herabgesetzt³⁾.

Intravenöse Zufuhr von Soda führt bei normalen Kaninchen zu keiner wesentlichen Änderung der Blutzuckermenge⁴⁾. Die $\frac{1}{2}$ Stunde vorher erfolgende intravenöse Zufuhr von Soda setzt die durch nachfolgende subcutane Adrenalininjektion bewirkte Steigerung der Blut- und Harnzuckermenge herab. Obwohl nur minimale wirksame Dosis von Adrenalin, 0,3 mg. angewandt, vermochte 0,5 g Soda intravenös nur Herabsetzung, nicht aber Aufhebung der Glykämie und Hyperglykämie herbeizuführen⁵⁾.

Kleine Sodamengen vermögen den zuckerregulierenden Mechanismus nicht zu beeinflussen. Die Assimilationsgrenze für Glucose, die subcutan injiziert wurde, liegt beim Kaninchen bei 4–5 g Glucose pro kg. Wird unmittelbar nach der Glucosezufuhr Soda in 0,5 proz. Lösung intravenös gegeben, so ist kein merklicher Einfluß auf die Kurve des Blut- und Harnzuckergehaltes erkennbar⁶⁾. Subcutane Zufuhr von Ca-Laetat oder CaCl_2 führte bei Kaninchen zu keiner Vermehrung der Blutzuckermenge. Wird früher Ca-Salz, dann Adrenalin injiziert, so tritt das Maximum der Adrenalinhyperglykämie früher auf. Die Wirkung ist am deutlichsten, wenn 10 cem 1–3 proz. Ca-Laetatlösung 2 Stunden vor der Adrenalinzufuhr injiziert werden. Tertiäres Na-Phosphat (Ca-fällend) führte ein Absinken des Blutzuckergehaltes herbei. Na-Oxalat subcutan ergab einen Anstieg des Blutzuckergehaltes mit einem später folgenden Abfall⁷⁾. Mg-Laetat, Kaninchen subcutan zugeführt, bewirkt keine Änderung des Blutzuckergehaltes. Läßt man aber der Mg-Salz-Injektion eine solche von Adrenalin folgen, so ist die Hyperglykämie etwas abgekürzt, die Menge des Harnzuckers vermehrt. MgSO_4 in Mengen, die noch keine Narkose machen, subcutan Kaninchen injiziert, führt zur Vermehrung des Blutzuckers ohne Glucosurie, in volle Narkose bewirkenden Mengen führt es zur anhaltenden Hyperglykämie und geringer Glucosurie. Auf Adrenalinhyperglykämie und -glucosurie hat MgSO_4 keinen Einfluß⁸⁾.

Die Ergebnisse der Untersuchungen über den Einfluß von Säure und Alkali auf Harn und Blut pankreasloser Hunde sind folgende: 1. NaHCO_3 und KHCO_3 durch Magensonde eingegeben, können ohne Einfluß auf Glucosurie und Hyperglykämie sein; 2. sie können sogar das Wiederauftreten der „ausgehungerten“ Glucose veranlassen; 3. Na_2CO_3 per os und intravenös zugeführt, verringert den Harnzucker; 4. der Blutzucker erfährt dabei keine ausgleichende Zunahme; 5. HCl per os oder subcutan gegeben, steigert die Menge des Harnzuckers, ohne die N-Ausscheidung zu beeinflussen⁹⁾. Normaler Blutzucker ist weder durch primäre Natrium-

¹⁾ Forschbach u. Severin, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. **25**, 168–193 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1298.

²⁾ P. Schenk, Zeitschr. f. d. ges. experim. Med. **12**, 269. Ref.: Ber. ges. Physiol. **7**, 445 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 426.

³⁾ Frank P. Underhill, Journ. of Biolog. Chem. **25**, 463–469 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 104; Journ. of Biolog. Chem. **25**, 447–478; Chem. Centralbl. **1917**, I, 103–104.

⁴⁾ Louise Mc Danell u. Frank P. Underhill, Journ. of Biolog. Chem. **29**, 227–232 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 763.

⁵⁾ Frank Mc Danell u. Frank P. Underhill, Journ. of Biolog. Chem. **29**, 251–254 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 764.

⁶⁾ Louise Mc Danell u. Frank P. Underhill, Journ. of Biolog. Chem. **29**, 265–272 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 765.

⁷⁾ Frank P. Underhill, Journ. of Biolog. Chem. **25**, 447–461 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 103.

⁸⁾ Frank P. Underhill, Journ. of Biolog. Chem. **25**, 471–478 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 104.

⁹⁾ J. R. Murlin u. B. Kramer, Journ. of Biolog. Chem. **27**, 481–498 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 902.

phosphat- noch durch sekundäre Natriumphosphatinjektionen zu beeinflussen, hingegen ist die alimentäre Hyperglykämie durch beide Mittel deutlich herabsetzbar¹⁾.

Kontinuierliche Einblasung von Äther in die Trachea von Hunden verursacht eine lange anhaltende Hyperglykämie. Einblasung nach vorheriger Durchschneidung der beiderseitigen Splanchnicusnerven verursacht nur vorübergehende Hyperglykämie. Bei Durchtrennung des Nervenplexus an der Leberarterie tritt keine Änderung am Verlauf der Hyperglykämie auf; Durchtrennung und Kauterisation aller Nerven der Leberwurzel und der Wandungen der Vena portae vermindert die Blutzuckersteigerung, hebt sie jedoch nicht auf. Unterbindung der Leberarterie bei Anwesenheit einer Eckschen Fistel vermindert den Blutzucker, Unterbindung der Vena cava dagegen nicht. — Von Wichtigkeit ist bei der Ätherhyperglykämie die Verteilung des Adrenalins in den Nebennieren²⁾. Der Zuckergehalt des Blutes nach Operationsnarkose war fast regelmäßig erhöht. Nach Chloroformnarkose war die durchschnittliche Zunahme für Glucose 0,22 g im Liter; nach Äthernarkose 0,15 g³⁾. Die durch Chloroform hervorgerufene Hyperglykämie wird durch Anwendung von Atropin nicht beeinflusst⁴⁾. Bei Äthernarkose erhöht sich der Blutzuckergehalt um $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$; im Chloräthylrausch nach schwerster Gehirnerschütterung (Tierversuch) und im allgemeinen bei Nervenerkrankungen zeigt sich keine Hyperglykämie⁵⁾. Untersucht wurde an Katzen der Blutzuckergehalt unter normalen Bedingungen (0,069 g Zucker in 100 g Blut), und der Einfluß von pathologischen Zuständen, von Schreck, der Diät, der Menge des entnommenen Blutes, von Äther, Chloroform und Cocain, des Aufenthalts in einer warmen feuchten Kammer auf den Gehalt des Blutes an Zucker⁶⁾. Die Blutzuckerkonzentration von Kaninchen beträgt durchschnittlich 0,11—0,12%; die Schwankungen bei demselben Tier betragen höchstens 0,02%. Zufuhr von Chloralhydrat ruft Hyperglykämie hervor. Hierauf dürfte die Verstärkung der nach Adrenalininjektion, Zuckerstich oder Aderlaß eintretenden Hyperglykämie durch Chloralgaben beruhen. Die verstärkende Wirkung des Chlorals ist proportional seiner narkotisierenden Wirkung im einzelnen Falle⁷⁾. Die beim Hunde schwankenden Blutzuckerwerte werden sofort konstant bzw. schwanken nur innerhalb sehr enger Grenzen, 0,114—0,15%, wenn die Blutentnahme bei Lokalanästhesie vorgenommen wurde; alle Versuche, bei denen dieser Einfluß der Schmerzempfindung auf die Blutzuckermenge nicht berücksichtigt wird, bedürfen also der Revision⁸⁾. Der direkte Einfluß des Cocains scheint die Konzentration des Zuckers im Katzenblut herabzusetzen, jedoch ist der Unterschied gegen die Norm gering. — Gelegentlich ist durch indirekte Einflüsse Hyperglykämie vorhanden⁹⁾.

Kaninchen, die solcherart narkotisiert werden, daß eine Erregung und die dadurch bedingte Hyperglykämie ausgeschlossen ist und auch die Narkotica so gewählt werden, daß durch sie keine Hyperglykämie eintritt, lassen die Hyperglykämie nach operativer Freilegung der Carotis völlig vermissen, die Hirsch und Reinbach¹⁰⁾ beim nichtnarkotisierten, auffallenderweise aber auch am stark mit Äther narkotisierten Kaninchen fanden. Auch ein recht erheblicher Aderlaß aus der Carotis oder aus der Ohrvene führt am richtig narkotisierten Kaninchen nicht zu Hyperglykämie. Aderlaßhyperglykämie als solche existiert also nicht. — Die Möglichkeit aber, daß bei der faradischen Erregung des durchschnittlichen Vagus am narkotisierten Tiere ein spezieller Reiz zur Hyperglykämie vorliegt, kann nicht ausgeschlossen werden. Was

¹⁾ H. Elias u. St. Weiß, Berliner klin. Wochenschr. **58**, 959—960 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 965.

²⁾ Robert W. Keeton u. Ellison L. Ross, Americ. Journ. Physiol. **48**, 146—160 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 236.

³⁾ Rouzaud, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **82**, 727—728 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 837.

⁴⁾ Ellison L. Ross, Journal of pharmacol. a. exp. therapeut. **15**, 135 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 209.

⁵⁾ Heinrich Chantraine, Centralbl. f. inn. Med. **41**, 521 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 529.

⁶⁾ Ernest Lyman Scott, Amer. Journ. of Physiol. **34**, 271—311. [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 494.

⁷⁾ Aage Th. B. Jacobsen, Biochem. Zeitschr. **51**, 443—462 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 453.

⁸⁾ A. Loewy u. S. Rosenberg, Biochem. Zeitschr. **56**, 114—116 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1995.

⁹⁾ Edward Waldo Emerson Shear, Amer. Journ. of Physiol. **38**, 269 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 1112.

¹⁰⁾ Hirsch u. Reinbach, Zeitschr. f. physiol. Chemie **84**, 122 [1913].

die Piqure betrifft, so verhindert eine mäßig tiefe Narkose die Blutzuckersteigerung ganz oder fast ganz; nach Jacobsen¹⁾ dagegen soll sie tiefe Narkose eher fördern. Die Wirkung des Diuretins wird durch Narkose unterdrückt. Drei Formen der nervösen Hyperglykämie werden aufgestellt: die psychische über das Großhirn, die Hyperglykämie nach Nervenreizung, und die dritte nach direkter Reizung des Zentrums²⁾.

Die experimentellen Hyperglykämieformen bei Kaninchen lassen sich nach früherer Meinung durch schwache Urethannarkose ganz oder teilweise aufheben, während höhere Dosen der Narkotica ein starkes Ansteigen der Blutzuckermenge bewirken. Das gilt auch für Urethan, das in geringen Dosen die durch Diuretin beim Kaninchen eintretende Hyperglykämie völlig aufhebt, in größeren Dosen dieselbe dagegen stark vermehrt. Diese Steigerung ist nicht durch die bei stärkerer Narkose eintretende Temperaturherabsetzung bedingt. — Diuretin allein aber ist in vielen Fällen ohne jede Wirkung auf die Blutzuckermenge. Der Diuretin- und der Erregungshyperglykämie liegt nicht der gleiche Mechanismus zugrunde. Die Annahme, daß die fehlende Diuretinwirkung durch eine vermehrte Pituitrinwirkung zustande komme, da Pituitrin die Adrenalinhyperglykämie hemmen soll, wird mit Versuchen widerlegt. — Diuretin macht den Organismus gegen die Wirkung des Urethans empfindlicher, wie dies aus Versuchen hervorgeht. Daher wird die Annahme, größere Dosen der Narkotica verstärken die experimentelle Hyperglykämie, fallen gelassen; die Abschwächung durch kleinere Dosen konnte dagegen bestätigt werden. Die durch Urethan bewirkte Hyperglykämie ähnelt sehr dem eigentlichen Pankreasdiabetes. Die spät eintretende und 2—3 Tage lang andauernde Blutzuckersteigerung ist von der Menge des Leberglykogens unabhängig, tritt daher auch an Hungertieren auf. Auf Urethan tritt stets Glucosurie auf. 1 g Urethan pro kg Tier ist wirkungslos, 1,8—2 g dagegen bewirken konstant Hyperglykämie. Pituitrin ist gegenüber der Urethanhyperglykämie ebenso wirkungslos wie gegenüber dem Pankreasdiabetes. Der Mechanismus der Urethanhyperglykämie und -glucosurie ist mit dem des Pankreasdiabetes wahrscheinlich identisch, und beide haben mit der Adrenalinsekretion nichts zu tun³⁾.

Heptylalkohol und Thymol zeigen keinen hemmenden Einfluß auf den Übertritt des Traubenzuckers von außen in die menschlichen Blutkörperchen, was von Narkoticis, die im allgemeinen die Durchlässigkeit der in Lösungen suspendierten Zellen vermindern, zu erwarten wäre⁴⁾.

Aus den Lungen- oder Nierengefäßen eines entbluteten, mit Phlorrhizin vorbehandelten Tieres läßt sich mit physiologischer NaCl-Lösung ein Ferment auswaschen, welches in vitro den Gehalt des Blutes an freiem Blutzucker vermehrt. In gleicher Weise wird durch 1 stündige Immersion eines Stückes der Aorta oder der Jugularis in Blut oder Phlorrhizinlösung eine glucolytische Tätigkeit nachweisbar⁵⁾.

Bei mit Phlorrhizin behandelten Hunden ist der Höchstgehalt des Blutes an Zucker nach Eingabe von 20 g Glucose in der zweiten Stunde erreicht und in der vierten Stunde ist wieder der ursprüngliche Gehalt vorhanden. Resorption und Ausscheidung des Zuckers im Harn folgen sich also unmittelbar ohne zwischengeschaltete Speicherung in irgendwelchen Organen. Zufuhr von Eiweiß erhöht die Menge des Blutzuckers, Zufuhr von Fett aber nicht⁶⁾.

Tinctura opii, Kaninchen rectal oder oral verabfolgt, bewirkt keine Änderung der Blutzuckermenge. Subcutane Injektion von Pantopon blieb bis zu 50 mg ohne Wirkung, darüber geringe Steigerung. Die Hyperglykämie und Glucosurie nach Adrenalinbehandlung wird durch Zufuhr von Opiumalkaloiden nicht beeinflusst; die Hyperglykämie und Glucosurie nach Piqure wird nicht sicher beeinflusst. Merkwürdige hemmende Wirkung wird dagegen bei der alimentären Zuckervermehrung in Blut und Harn, weniger deutlich nach Tinctura opii, nicht unerheblich bei Injektion von Pantopon beobachtet. Die Ursache ist vielleicht der bekannte verzögernde Einfluß der Opiumalkaloide auf die Entleerung des Magens⁷⁾.

¹⁾ Jacobsen, Biochem. Zeitschr. **51**, 443 [1913].

²⁾ Ivar Bang, Biochem. Zeitschr. **58**, 236—256 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, 910—911.

³⁾ Ivar Bang, Biochem. Zeitschr. **65**, 283—310 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1203—1204.

⁴⁾ Gertrud Katz, Biochem. Zeitschr. **90**, 153—165 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 50.

⁵⁾ R. Lépine u. Boulud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **157**, 627—628 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 2157.

⁶⁾ Frank A. Csonka, Journ. of Biolog. Chem. **26**, 93—98 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 591.

⁷⁾ K. Otto af Klercker, Biochem. Zeitschr. **62**, 11—42 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 62.

Bei einem Patienten mit infantilem Myxödem fand Nilsson¹⁾ in der Reaktion auf Glucose per os sowie auf subcutane Adrenalininjektion vor und nach der Behandlung mit Thyreoidin Unterschiede im Blute.

Die Hemmung der Adrenalinhyperglykämie durch Ergotoxin stimmt mit der durch Stenström²⁾ näher erforschten durch Pituitrin vollständig überein³⁾. Adrenalininjektion beeinflusst die Menge des virtuellen Zuckers im Blute bei gut ernährten Kaninchen nicht. An Hungertagen verursacht sie dagegen eine Verminderung⁴⁾.

Wird 1 mg Adrenalin subcutan injiziert und untersucht man dabei den Gasstoffwechsel an einem Zuntz-Geppertschen Apparat, so findet man, daß die Lungenventilation stark ansteigt unter Sinken des Kohlensäuregehaltes der Expirationsluft, daß der Respirationskoeffizient zunächst ansteigt, um dann langsam unter die Norm zu sinken. Diese Tatsache läßt auf eine verminderte Kohlenhydratverbrennung schließen, während der Blutzucker gleichzeitig stark erhöht ist. Findet dagegen nach Kohlenhydratnahrung eine Vermehrung des Blutzuckers statt, so steigt gleichzeitig entsprechend der Respirationskoeffizient⁵⁾.

Der Blutzuckergehalt wird durch das Ovarium mit Hilfe von Adrenalin beeinflusst⁶⁾. Nach subcutaner Injektion wirksamer Mengen Adrenalin erfolgt ein Abfall der „Alkalireserve“ bei Kaninchen und Hunden. Wenn man künstlich Acidose hervorruft, erzeugt Adrenalin doch noch wie sonst Hyperglykämie, ohne die Alkalireserve weiter zu verändern. Auch eine Änderung in der Zirkulation kann nicht die Ursache der Hyperglykämie sein, da Pfortaderstauung an sich nicht von Einfluß auf die Alkalität des Blutes ist. Die Ausschüttung des Glykogens durch Adrenalin geht daher mit der Bildung von Säure, d. h. mit dem Verschwinden von puffernden Alkalien parallel, ohne daß beides miteinander in kausaler Beziehung steht⁷⁾. Bei subcutaner Verabreichung von Pituitrin wird die Blutzucker vermehrende Wirkung des Adrenalins unterdrückt. Verschiedene bekannte Formen der Hyperglykämie, von denen man bisher annahm, daß sie durch Adrenalin wirken, und zwar die durch Piqure, Diuretin, Aderlaß und psychische Erregung verursachte Zuckervermehrung im Blut wie im Harn, werden durch Pituitrininjektion ebenfalls gehemmt oder unterdrückt. — Subcutane Injektion von Pituitrin beeinflusst den normalen Blutzuckergehalt nicht; nach intravenöser Injektion tritt bei größeren Dosen ein starkes und sehr schnelles Ansteigen der Blutzuckermenge ein⁸⁾. Pituitrin hemmt bzw. unterdrückt die Adrenalinhyperglykämie. Extrakte aus anderen Drüsen mit innerer Sekretion beeinflussen den Blutzucker nicht. Bei Injektion von 0,1 mg Adrenalin und gleichzeitiger Einwirkung von 1 ccm Glandularextrakt resp. Ovoglandol, Pankreoglandol, Thyreoglandol konnte eine durch diese Extrakte bedingte Hemmung der Adrenalinhyperglykämie beobachtet werden⁹⁾.

Im Falle guter Ernährung wird durch die täglich wiederholte Einspritzung von Epinephrin die Hyperglykämie bei Kaninchen nicht merklich geändert, bleibt aber auch im Hungerzustande dann zumeist unverändert hoch. Die durch die Einspritzung verminderte Glucosurie kann daher nicht durch ungenügende Hyperglykämie erklärt werden¹⁰⁾.

Atropin ist für sich ohne Einfluß auf den Blutzuckergehalt; setzt aber die durch Äther bedingte Hyperglykämie deutlich herab, besonders in den ersten 15 Minuten¹¹⁾.

Nicht jede Asphyxie braucht, wie diejenige durch CO, eine Sympathicusreizung und dadurch Hyperglykämie hervorzurufen. Vergiftungen mit Morphin, Veronal, Chloroform verlaufen gleichfalls mit normalen Blutzuckerwerten. Bei Vergiftungen durch Säuren oder Laugen,

¹⁾ N. O. Nilsson, Dtsch. med. Wochenschr. **43**, 41—43 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 455.

²⁾ Stenström, Biochem. Zeitschr. **58**, 472 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1004.

³⁾ Eric Laurin, Biochem. Zeitschr. **82**, 87—95 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 187.

⁴⁾ Alexander Phocas, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **82**, 485—486 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 397.

⁵⁾ A. Bornstein, Biochem. Zeitschr. **114**, 157—164 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 875.

⁶⁾ O. Hürzeler, Monatsschr. f. Geburtsh. u. Gynäkol. **54**, 215. Ref.: Ber. ges. Physiol. **7**, 517 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 500.

⁷⁾ Arthur L. Tatum, Journ. of pharmacol. a. exp. therapeut. **17**, 395—413 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1140.

⁸⁾ Thor Stenström, Biochem. Zeitschr. **58**, 472—482 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1004.

⁹⁾ Kurt Dresel, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Therapie **16**, 365—368 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 1279.

¹⁰⁾ Shigenobu Kuriyama, Journ. of Biolog. Chem. **34**, 269—285 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 117.

¹¹⁾ Ellison L. Ross, Journ. pharmacol. a. exp. therapeut. **12**, 377—384 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 69.

die mit Verätzungen einhergehen, tritt Hyperglykämie infolge Resorption des veränderten Zelleiweißes ein. Metallsalze und Metalloide führen nur dann eine Hyperglykämie herbei, wenn durch die Vergiftung Erkrankungen von Organen erfolgen¹⁾. Die Gifte, die den Parasympathicus reizen, rufen eine Erhöhung des Blutzuckers hervor. Es sind dies Pilocarpin, Physostigmin, Cholin und Acetylcholin. Atropin, das den Parasympathicus lähmt, verhindert diese toxische Glykämie. In etwa einem Viertel der untersuchten Fälle von Zuckerkrankheit bewirkte Atropin eine Herabsetzung des Blutzuckers²⁾. Außer Pilocarpin erhöhen Physostigmin, Cholin und Acetylcholin den Blutzuckerspiegel bei Hunden. Atropin hemmt diese Glykämie oder hebt sie auf. Von 8 Diabetikern wurde bei vierein die Hyperglykämie durch Atropin erheblich für kurze Zeit herabgedrückt. Besonders stark war die Reaktion bei hohem Zuckergehalt³⁾.

Die durch Guanidin verursachte Hypoglykämie ebenso wie der dadurch bedingte tetanische Zustand kann durch Injektion von Calciumlactat nicht beseitigt werden. Dies weist auf eine Beziehung zwischen Blutzuckergehalt und Acidose hin⁴⁾. Injektion von Guanidinchlorhydrat ruft bei Kaninchen gleichzeitig Erscheinungen der Tetania parathyreopriva und Hypoglykämie hervor. Es ist möglich, daß die Hypoglykämie nach der Entfernung der Schilddrüse durch Wirkung des unter diesen Umständen vermehrten Guanidins veranlaßt wird. Die Guanidinhypoglykämie beruht weder auf Verminderung der gesamten festen Bestandteile noch auf Verdünnung des Blutes⁵⁾. Injektion von Guanidin ruft eine Acidosis und Abnahme der CO₂-Kapazität des Blutes nach den tetanischen Symptomen hervor. Erst nachdem die Acidosis ernst geworden ist, tritt auch Hypoglykämie auf⁴⁾. In allen Tetaniefällen nach Guanidin ist das Verhältnis von Calcium zu Phosphat verkleinert. Bei hoher einmaliger Guanidindosis tritt, unabhängig vom Verhalten des Calciums, Hypoglykämie auf. Bei Zufuhr mehrerer kleiner Dosen fehlt die Hypoglykämie, und zwar auch dann, wenn der Ca-Gehalt des Blutes stark absank. Es scheint daher, daß das Verhalten des Calciums bei Guanidinvergiftung nicht ursächlich mit dem Kohlenhydratstoffwechsel verknüpft ist⁶⁾.

Wenn nach Hydrazininjektion an Kaninchen keine Änderung des Blutzuckerspiegels eintritt, so tritt auch keine Kreatinurie auf. Dagegen sind Hypoglykämie und Ausscheidung von Kreatin verknüpft. Diese Kreatinurie hängt nicht vom Hunger an sich ab, denn in zwei Hungerexperimenten war die Ausscheidung von Kreatin mit einem erhöhten Blutzuckergehalt verbunden. Die Kreatinurie scheint schon bei den geringsten Störungen des Gleichgewichts des Kohlenhydratstoffwechsels aufzutreten und eine der frühesten und empfindlichsten Symptome dafür zu sein⁷⁾. Normale Kaninchen sowohl wie Kaninchen, denen man subcutan Hydrazinsulfat injiziert hatte, erhielten subcutan Glucose; alsdann wurde in Abständen von $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ Stunde der Gehalt des Blutes an Zucker bestimmt. Die Versuche zeigen, daß Hydrazinvergiftung die Ausnutzung subcutan verabreichter Glucose beträchtlich verlangsamt⁸⁾.

Injektionen mit Tetrahydro- β -naphthylamin rufen bei Kaninchen vorübergehende Hyperglykämie ohne Glucosurie hervor. Dabei tritt eine Senkung des arteriellen Drucks ein⁹⁾.

Glucose im Harn. Glucosurie und Diabetes (Bd. VIII, S. 131). Die Phenylhydrazinreaktion ist im Harn mit einem Zuckergehalt unter 4‰ unsicher, indem das Phenylglucosazon mit Lactosazon verwechselt werden kann. Die abweichende Krystallform des Glucosazons scheint durch die Gegenwart von Kreatinverbindungen im Harn hervorgerufen zu werden. Bei solchen Harnen ist eine Reinigung und Konzentration bis zu 5‰ notwendig.

¹⁾ Julius Löwy, *Centralbl. f. inn. Med.* **42**, 713—719 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 1100.

²⁾ A. Bornstein, *Dtsch. med. Wochenschr.* **47**, 1200—1201 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 1443.

³⁾ A. Bornstein u. R. Vogel, *Biochem. Zeitschr.* **122**, 272—284 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1922**, I, 147.

⁴⁾ C. K. Watanabe, *Journ. of Biolog. Chem.* **34**, 65—72 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, I, 115.

⁵⁾ C. K. Watanabe, *Journ. of Biolog. Chem.* **33**, 253—265 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, I, 49.

⁶⁾ C. K. Watanabe, *Journ. of Biolog. Chem.* **36**, 531—546 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, I, 762.

⁷⁾ William Mac Adam, *Biochem. Journ.* **9**, 229—239 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1916**, I, 1256.

⁸⁾ Frank P. Underhill u. Albert G. Hogan, *Journ. of Biolog. Chem.* **20**, 203 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1915**, II, 158.

⁹⁾ José de Corral, *Biochem. Zeitschr.* **88**, 131—144 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 391.

Ein dafür geeignetes Verfahren wird angegeben. — Ein Gemisch von Wasser und Aceton eignet sich nicht zur Trennung von Glucosazon und Lactosazon, dagegen ermöglicht die Löslichkeit des Lactosazons in reinem Wasser eine Trennung vom Glucosazon. — Die Lactosurie ist weit seltener als allgemein angenommen wird¹⁾.

Die nach Unfällen auftretenden Glucosurien sind nicht diabetisch. Das Auftreten der Zuckerausscheidung steht in keinem Zusammenhang mit einer Nierenschädigung, sondern wird auf das psychische Trauma zurückgeführt; auch ist diese Glucosurie von der Nahrungszufuhr unabhängig²⁾.

Im Harn eines schweren Diabetikers wurden neben einem Gehalt von 8,8% Glucose 1,99% Rhamnose nachgewiesen³⁾.

Faber und Norgaard⁴⁾ bestimmten bei 16 verschiedenen Kranken mehrmals die Glucosurieschwelle. Diese wurde bei demselben Individuum immer bei gleichem Blutzuckergehalt gefunden; sie variiert dagegen von einem zum anderen Individuum von etwa 0,09—0,19% Blutzucker⁴⁾.

Ein diabetesähnlicher Befund bei einem Malariakranken, leichter Fall, wird von Harrison beschrieben⁵⁾.

Nach Verabreichung von Glucose wächst die Menge des C im menschlichen Harn zur N-Menge bezogen. Der Quotient $\frac{C}{N}$ steigt also an⁶⁾.

Bei einer großen Zahl von Ratten war der Zuckergehalt des Blutes 0,13%, bei einem Wurf bis zu 100% höher. Fütterung mit Rohrzucker rief bei beiden Glucosurie, aber bei der Gruppe mit Hyperglykämie in bedeutend höherem Grade hervor⁷⁾.

Beim Menschen wird ständig Zucker im Harn ausgeschieden. Weder beim Menschen noch beim Hunde gibt es eine völlige Toleranz für irgendein Kohlenhydrat, außer im Hungerzustande, wo sie beim Menschen für Glucose und Rohrzucker zu bestehen scheint, doch in geringem und bei verschiedenen Personen in sehr verschiedenem Grade. Das Wort „Glykosurie“ erscheint demnach bedeutungslos. — Es wird vorgeschlagen für die Steigerung des Zuckergehaltes im Harn die Bezeichnung „Glykurese“. Der normale Organismus vermag die Kohlenhydrate selbst in physiologischen Mengen nicht völlig auszunutzen⁸⁾.

Es gelingt durch Gaben von 100 g Traubenzucker bei Schwangeren schon in den ersten drei Monaten der Gravidität eine alimentäre Glucosurie zu erzeugen. Das Verfahren wird als Frühdiagnosticum der Schwangerschaft empfohlen⁹⁾.

Die Ausscheidung von Zucker im Harn normaler Hunde ist bei gleichmäßiger Kost verhältnismäßig konstant und völlig unabhängig von der Harnmenge, so daß der Prozentgehalt sehr stark wechseln kann. Ein bestimmender Faktor ist die Art der Nahrung. Im alkalischen Harn finden sich stets die größeren Zuckermengen¹⁰⁾.

Es konnte mit den verschiedenen eiweiß- und lipoidfreien Organextrakten der Chem. Werke Grenzach und der Chem. Fabrik Queißer & Co. bei Hunden unter intramuskulärer Anwendung keine Glucosurie erzeugt werden¹¹⁾.

Bei Pilzvergiftungen wurde in sämtlichen Fällen eine renale Glucosurie beobachtet¹²⁾.

¹⁾ Fernand Farges, Journ. d. chim. et pharm. [7] **12**, 188—194 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1099.

²⁾ Schweriner u. Selberg, Münchner med. Wochenschr. **66**, 561—565 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 293.

³⁾ As. Zlataroff, Zeitschr. f. physiol. Chemie **97**, 28—31 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 941.

⁴⁾ Knud Faber u. A. Norgaard, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **83**, 711 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 220.

⁵⁾ G. A. Harrison, Brit. med. journ. **1921**, II, 630—631; Chem. Centralbl. **1922**, I, 110.

⁶⁾ Enrico Reale, Biochem. Zeitschr. **57**, 143—155 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 164.

⁷⁾ V. Schmidt, Biochem. Zeitschr. **81**, 209—216 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 123.

⁸⁾ Stanley R. Benedict, Emil Osterberg und Isaac Neuwirth, unter Mitwirkung von W. G. Lyle, Journ. of Biolog. Chem. **34**, 217—262 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 251.

⁹⁾ E. Frank u. M. Nothmann, Münchner med. Wochenschr. **67**, 1433—1434 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 344.

¹⁰⁾ Stanley R. Benedict u. Emil Osterberg, unter Beihilfe von Cecil Dudley und W. G. Lyle, Journ. of Biolog. Chem. **34**, 209—216 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 251.

¹¹⁾ Paul Schenk, Zeitschr. f. d. ges. experim. Med. **24**, 208—213 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1175.

¹²⁾ M. E. Alexander, Amer. journ. of the med. sciences **159**, 543 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 755.

Hypophysenextrakt und Extrakt von Thyreoidea, die bei Hunden für sich keine Zuckerausscheidung bewirken, geben bei gleichzeitiger Zufuhr mittlerer Morphiumdosen, die allein ebenfalls keine Zuckerausscheidung veranlassen, Glucosurie¹⁾. Diuretin macht erstens durch chemische Reizung des Zuckerzentrums, dann durch eine periphere Wirkung, die nach Durchschneidung beider Splanchnici beobachtet werden kann, Glucosurie²⁾.

Theobromin, dreimal täglich in Dosen von 50 mg, 25 mg oder 15 mg pro kg Körpergewicht bei Hunden innerlich verabreicht, führt bei der einen Gruppe der Tiere nach einem Stadium der Alkalinität des Harnes, der Carbonaturie, zur Glucosurie im Maße von 2—15‰; bei der anderen Gruppe steigt die Acidität des Harnes von vornherein an, die Glucosurie tritt spontan oder als alimentäre Glucosurie auf. — Bei den mit Hyperglykämie verbundenen Glucosurien ist der Harn in der Regel an sauer. In Fällen von Glucosurie ohne Vermehrung des Blutzuckers tritt mit der Zuckerausscheidung Alkalinität des Harns auf. Bei beiden Arten von Glucosurie sind im Blute die Carbonate vermindert und der Sauerstoff erhöht³⁾.

In der Mehrzahl der Versuche erzeugte der Aufenthalt in kalter Umgebung Hyperglykämie und bisweilen Glucosurie⁴⁾.

Bei Kaninchen und Hunden ließ sich durch mechanische Reizung der Tonsillen Glucosurie hervorrufen. Beim spontanen Diabetes des Hundes wurde durch Injektion des Tonsilleneextraktes von Rindern ein Absinken der Glucosurie hervorgerufen⁵⁾.

Erstickung bewirkte bei nebennierenlosen wie bei normalen Tieren Fallen des Blutdruckes, nach vorheriger Curarisierung bei beiden Steigen. — Der Zuckerstich war bei den operierten Tieren wirkungslos, während starke Faradisation des zentralen Vagusendes Glucosurie hervorrief⁶⁾. Beim Kaninchen genügt Fesselung, um in allen Fällen Hyperglykämie, in manchen auch Glucosurie hervorzurufen. Der Eintritt der Glucosurie ist abhängig von dem Zuckergehalt von 0,27—0,35‰ Zucker im Harn. Der Zuckergehalt des Harnes schwankte zwischen 3,5 und 7,8‰. Mit der Zuckerausscheidung war eine Steigerung der Diurese verbunden. Ein deutlicher Einfluß von narkotischen Mitteln auf die Blutzuckerzunahme ließ sich nicht feststellen⁷⁾.

Fälle von emotionaler Glucosurie bei Geisteskranken, bei an Depressionszuständen, Argwohn oder Erregung leidenden, bei Studenten nach dem Examen⁸⁾.

An Kaninchen ausgeführte Versuche ergaben, daß ebenso wie der Einstich an einer bestimmten Stelle des Funiculus teres (Salzstich) eine Zunahme der Harnmenge mit Steigerung der prozentualen und absoluten Cl-Ausscheidung bedingt, daß ebenso auch der Claude Bernardsche Einstich in die Medianlinie der Rautengrube zu Polyurie und Hyperchlorurie führt. Die Wirkung des Zuckerstichs verläuft ebenso wie die des Salzstichs über die Bahn des Splanchnicus⁹⁾.

Da Zufuhr von Säure eine Glykogenmobilisierung und dadurch Hyperglykämie und Glucosurie bedingt, wird untersucht, ob der Hungerdiabetes an jungen Hunden auf einer Produktion von Säuren im Organismus beruht. Die Titration des Blutes und die Analyse der Alveolarluft spricht für eine erhöhte Säureproduktion im Hunger bei jungen Hunden. Hyperglykämie ist vorhanden, die Ausschaltung der Nebennieren durch Splanchnicotomie bleibt ohne Einfluß. Zufuhr von Alkali per os setzt die Glucosurie regelmäßig herab. Der Hungerdiabetes ist im wesentlichen ein Säurediabetes¹⁰⁾.

¹⁾ A. Loewy u. S. Rosenberg, Biochem. Zeitschr. **61**, 189—190 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1847.

²⁾ Adolf Jarisch, Archiv f. d. ges. Physiol. **158**, 502—508 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 584.

³⁾ Emile Feuillie, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **82**, 320—322 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 74.

⁴⁾ Frederick M. Allen, Amer. Journ. of Physiol. **54**, 425—438 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 750.

⁵⁾ G. B. Farmachidis, Grèce méd. **23**, 1 [1921]. Ref.: Ber. ges. Physiol. **7**, 568 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 568.

⁶⁾ H. V. Exner, Dublin journ. of the med. science [4] **2**, 79 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 527.

⁷⁾ E. Hirsch u. H. Reinbach, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 122—141 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1697.

⁸⁾ Otto Folin, W. Denis u. W. G. Smillie, Journ. of Biolog. Chem. **17**, 519—520 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 68.

⁹⁾ Paul Jungmann, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **77**, 122—148 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 997.

¹⁰⁾ H. Elias u. L. Kolb, Biochem. Zeitschr. **52**, 331—361 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 610.

Der Harn narkotisierter Tiere enthält Glucose. — Die Hyperglykämie und Glucosurie wird hervorgerufen durch das Narkotikum und in viel höherem Maße durch den Nervenschock infolge des operativen Eingriffs. — Der Harn von Tieren, bei denen das Gehirn, aber nicht das verlängerte Mark durch Verschuß einer Carotis ausgeschaltet ist, enthält Glucose. — Wird das Gehirn und das verlängerte Mark ausgeschaltet, so ist der Urin frei von Zucker, sobald die anfängliche, durch die Narkose und den operativen Eingriff verursachte Zuckerausscheidung zurückgegangen war¹⁾. — Die Zuckerausscheidung im Harn sinkt während der Äthernarkose²⁾.

Bei der Schwangerschafts-glucosurie, die renalen Ursprungs ist, liegt der normale Blutzuckergehalt unter 0,1%, bei alimentärer Hyperglykämie über 0,15%³⁾.

Die Glucosurie ist nach Schilddrüsenexstirpation eine sekundäre Erscheinung⁴⁾. Die Vagusdurchschneidung beseitigt einen hemmenden Einfluß auf die Zuckerausscheidung in der Niere. Umgekehrt hält es Hildebrandt für möglich, daß durch einen verstärkten Vagustonus eine erhöhte Zuckerdichtigkeit herbeigeführt werden könnte⁵⁾. Bei Versuchen an Katzen zeigte sich, daß die Durchschneidung des Rückenmarks die Anhäufung von Zucker in der Niere nach Phlorrhizin aufhebt⁶⁾. Die Bestimmung des im Harn ausgeschiedenen nicht assimilierten Zuckers bei ovariectomierten Hunden, denen Glucose verabreicht wurde, ergab nur in einem Falle eine leichte, aber deutlich verminderte Assimilation. In diesem Falle traten 20 Tage nach der Operation 0,42% des verfütterten Zuckers (22 g pro kg) im Harn auf, nach 40 Tagen 2,5%, nach 3 Monaten 3%⁷⁾. Dauernder Diabetes insipidus kann beim Hund durch Verletzung an der Gehirnbasis (Regio optopeduncularis), nicht der Hypophyse selbst, erzeugt werden⁸⁾. Operation an der Geschlechtsdrüse läßt den Diabetes unbeeinflusst, ebenso wie Schwangerschaft und Lactation⁹⁾. Bei den betreffenden Operationen bisweilen auftretende Atrophien der Genitalorgane, sowie plötzlich auftretende und schnell verschwindende Glucosurie werden durch Verletzung der Hirnbasis verursacht¹⁰⁾.

Im Gegensatz zum Menschen findet sich bei diabetischen Hunden, selbst bei schwer fieberhaften und infektiösen Erkrankungen, keine Erhöhung der Glucosurie¹¹⁾. Die Glucosurie hat keinen Einfluß auf die Widerstandskraft des Hundes gegen Infektion. Dagegen wurde durch Infektion die Toleranz gegen intravenöse oder perorale Zufuhr von Glucose herabgesetzt¹²⁾. Nach Higginson¹³⁾ erzeugen septische Erkrankungen häufig transitorische, „saprämische“ Glucosurie.

Intravenöse kontinuierliche Injektion von $\frac{1}{2}$ n-NaCl-Lösung ergab bei Kaninchen in jedem Falle innerhalb 15–20 Minuten Glucosurie. Zugleich fehlt aber eine Vermehrung des Blutzuckers. Die Erscheinung scheint auf einer vermehrten Durchlässigkeit der Niere für Zucker zu beruhen¹⁴⁾.

Kleine Sodalmenen vermögen den zuckerregulierenden Mechanismus nicht zu beeinflussen. Die Assimilationsgrenze für subcutan zugeführte Glucose liegt beim Kaninchen bei

¹⁾ J. Mellanby, Journ. of Physiol. **53**, 1 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 97.

²⁾ E. L. Ross u. L. H. Davis, Amer. Journ. of Physiol. **53**, 391 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 308.

³⁾ H. Salomon, Münchner med. Wochenschr. **68**, 386 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 10.

⁴⁾ U. Lombroso u. C. Artom, Arch. d. Farmacol. speriment. **16**, 289–298 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 164.

⁵⁾ F. Hildebrandt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. **90**, 142 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 679.

⁶⁾ Arthur R. Cushny, Journ. of Physiol. **51**, 36–44 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 106.

⁷⁾ Camillo Artom, Arch. di Farmacol. speriment. **18**, 386–395 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 489.

⁸⁾ Jean Camus u. G. Roussy, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **83**, 1578–1583 [1910]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 822.

⁹⁾ Frederick M. Allen, Amer. Journ. of Physiol. **54**, 451–459 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 751.

¹⁰⁾ J. Camus u. G. Roussy, Endocrinology **4**, 507 [1921]. Ref.: Ber. ges. Physiol. **7**, 71 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 135.

¹¹⁾ Frederick M. Allen, Amer. Journ. of Physiol. **54**, 375–382 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 750.

¹²⁾ Mary B. Wishart u. Ida W. Pritchett, Amer. Journ. of Physiol. **54**, 382–387 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 750.

¹³⁾ Charles Gaskell Higginson, Brit. med. Journ. **1921**, I, 296–298; Chem. Centralbl. **1921**, I, 822.

¹⁴⁾ Louise Mc Danell u. Frank P. Underhill, Journ. of Biolog. Chem. **29**, 273–280 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 765.

4—5 g Glucose pro kg. Wird unmittelbar nach der Glucosezufuhr Soda intravenös in 0,5proz. Lösung gegeben, so ist kein merklicher Einfluß auf die Kurve des Blut- und Harnzuckergehaltes erkennbar¹⁾. Zinkmalat ruft bei Kaninchen nach intravenöser Einführung schon in kleineren Mengen, nach subcutaner und peroraler Zufuhr bei größeren Mengen Glucosurie und Hyperglykämie hervor. Der Zuckergehalt des Harns bei Kaninchen war nie groß, gewöhnlich nur 0,35%, bei Katzen viel höher. Öfters fand sich gleichzeitig Albuminurie. Injektion von CaCl_2 steigerte die Glucosurie. Die Glucosurie ist Veränderungen in der Niere zuzuschreiben²⁾. An Kaninchen ausgeführte Untersuchungen haben ergeben, daß nach intravenöser Verabreichung von Glucose und anderen Zuckern das Verhältnis der in gleichen Zeiten ausgeschiedenen Mengen zu dem noch im Körper verbliebenen Rest für Trauben- und Milchzucker konstant ist. Weder NaCl -Diurese oder Infusion von $\frac{1}{10}$ n-HCl, noch Phlorrhizinvergiftung beeinflussen den Ausscheidungskoeffizienten des Milchzuckers wesentlich. Die Ambardsche Beziehung zwischen der im Harn ausgeschiedenen Menge einer Substanz und ihrer Konzentration im Blut gilt für die Glucose nicht. Bei gleicher Art der Zufuhr erwies sich der Milchzucker dem Traubenzucker gegenüber als harnfähiger, doch wirkte Traubenzucker stärker diuretisch als Milchzucker. Bei nicht gesteigerter Diurese war für die Adrenalinglucosurie das Verhältnis von ausgeschiedenem Zucker und Wasser in 10 Versuchen konstant. Bei intravenöser Infusion von Glucose und Milchzuckerlösung war das Verhältnis von Zucker und Wasser im Harn konstant; für Glucose war es wesentlich niedriger als bei den Adrenalinversuchen³⁾.

Die Menge der Glucose, die Hunden und Kaninchen intravenös beigebracht werden kann ohne merkliche Glucosurie zu erzeugen, ist in der Nähe von 0,85 g pro kg in der Stunde. Das gleichzeitig gegebene Wasser kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen in der Menge schwanken, ohne Einfluß auf die Glucoseausnützung. Bei Mengen von 0,9—2 g pro kg und Stunde wird eine andauernde Ausscheidung von Glucose im Harn herbeigeführt. Bei jedem Individuum bestimmt der Betrag von Glucose, der ins Blut eintritt, den Betrag der Ausnützung und Ausscheidung, unabhängig vom Volumen des Blutes und des Harns und von der Glucosekonzentration. Durch Regelung der Glucose- und Wasserinjektion kann die Diurese verzögert werden. Beschleunigung der Ausscheidung von Wasser war nur bei Glucosurie zu beobachten. Die Tendenz zur Zurückhaltung von Wasser wird der Gegenwart freier diffundierbarer Glucose im Blute und in den Geweben und der Tendenz der Glucose, sich zu hydratisieren, zugeschrieben⁴⁾.

Wurde gesunden Schafen subcutan Glucose injiziert, so erfolgte stets Zuckerausscheidung im Harn, bereits bei einer Dosis von 0,5 g pro kg Körpergewicht⁵⁾. Hunde scheiden nach intravenöser Verabreichung von 1,5 g Glucose je kg und Stunde etwa 2% davon aus; 1 g je kg und Stunde ist noch ein wenig über der Toleranzgrenze. — Nach teilweiser Entfernung des Pankreas ist die Ausscheidung stärker, um so mehr, je schwerer der Diabetes ist. — Doch kommen starke Abweichungen von dieser Regel vor, die erst durch Blutuntersuchungen ihre Aufklärung finden⁶⁾. — Wässrige wie Glycerinextrakte der Hypophyse bewirken bei subcutaner Applikation an Kaninchen und Hunden eine deutliche Glucosurie. Der wässrige Extrakt des Hinterlappens — Pituglandol Roche — hat diese Wirkung ebenfalls, jedoch weniger regelmäßig. Die glucosurische Wirkung von Adrenalin wird durch gleichzeitige Verabreichung von Hypophysenextrakt erheblich gesteigert⁷⁾. Wiederholte Einspritzung von Epinephrin hat bei gut ernährten Kaninchen keine Wirkung, bei hungernden nimmt die Glucosurie ab und bleibt auf einer gewissen Höhe gleichmäßig stehen. Die Hyperglykämie bleibt sowohl bei guter Ernährung wie beim Hungern unverändert. Die Ursache der verminderten

¹⁾ Louise Mc Danell u. Frank P. Underhill, Journ. of Biolog. Chem. **29**, 265—272 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 765.

²⁾ William Salant u. Louis Elsberg Wise, Journ. of Biolog. Chem. **34**, 447—462 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 114.

³⁾ Oswald Schwarz, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **16**, 264—280 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 944.

⁴⁾ W. D. Sansum u. R. T. Woodyatt, Journ. of Biolog. Chem. **30**, 155—173 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 292.

⁵⁾ Andrew Hunter u. Reuben L. Hill, Journ. of Biolog. Chem. **17**, 61—63 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1203.

⁶⁾ Frederick M. Allen u. Mary B. Wishart, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 415 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 726.

⁷⁾ Oreste Masi, Arch. di Farmacol. sperim. **20**, 450—466 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 515.

Glucosurie ist in diesem Falle nicht die ungenügende Hyperglykämie¹⁾. Einspritzung von Lymphe, besonders nach Pilocarpineinspritzungen, verminderte die Zuckerausscheidung bei Tieren, denen die Pankreasdrüse nicht völlig entfernt war²⁾.

Die vielen Formen von experimentelle Nephritis begleitenden, ohne Hyperglykämie auftretenden Glucosurien können nach Verlauf und den sie begleitenden Nierenläsionen zwei Grundtypen zugeschrieben werden³⁾. Die Cantharidinglucosurie zeigt sich nur dann, wenn die injizierte Dosis klein ist; kleine wiederholte Dosen bringen sie zum Schwinden, während die Albuminurie zunimmt. An der Erregung dieser Glucosurieform beteiligen sich wahrscheinlich Modifikationen der Funktionsfähigkeit und Durchlässigkeit der Nierencapillaren. Die infolge der Gifte der anderen Gruppe (Uransalze, Chromate, Natriumtellurat, Sublimat, Aloin) eintretende Glucosurie macht eine schwere Läsion der aktiv funktionierenden Epithelien wahrscheinlich. Der bei diesen Vergiftungen in den Harn übertretende Zucker ist demnach Material, welches von den Epithelien infolge der Schädigung nicht wie normalerweise verbraucht wird. Die durch diese Gifte erzeugte Glucosurie tritt weniger intensiv auch beim Hungern auf. Das Vinylamin, das papilläre Nephritis verursacht, erzeugt keine Glucosurie³⁾.

Pankreasdiabetes. Nach Exstirpation des Pankreas von Hunden zeigt sich in der Leber eine Glykogenverarmung und eine Zunahme des Fettgehaltes. Fructosefütterung bedingt bei völliger Pankreasexstirpation keine Glykogenspeicherung in der Leber. — Das pankreasdiabetische Herz enthält beträchtlich mehr Glykogen als das normale; es ist jedoch wie dieses imstande, bei gesteigerter Tätigkeit sämtliches Glykogen zu verbrennen. In normalen und in diabetischen Herzen ist ein glykogenspaltendes Ferment enthalten, welches nach dem Tode des Tieres das aufgespeicherte Glykogen spaltet, wenn das Herz in der Wärme gehalten wird⁴⁾. 8 bzw. 20 Tage nach Pankreasexstirpation war beim Hunde der Gehalt der Muskeln an Milchsäure erheblich vermindert gegenüber der Norm. Es ist daher nicht anzunehmen, daß der Kohlenhydratabbau im Muskel bei Diabetes auf der Milchsäurestufe stehen bleibt. Auch die Milchsäurevorstufe erwies sich nach Pankreasexstirpation an Menge vermindert. Sowohl am aseptisch entnommenen Muskel bei einem normalen als bei einem schwer diabetischen Hunde wurde eine starke Glykolyse gefunden⁵⁾. Bei der Pankreasexstirpation diabetisch gemachter Hunde entspricht der Verminderung des Blutzuckers durch Injektion von Pankreassubstanz keine Vermehrung, eher eine Verminderung des Harnzuckers, vielleicht teilweise infolge einer vorübergehenden toxischen Wirkung auf die Niere⁶⁾. — Bei partiell pankreatektomierten Hunden wird durch eine reichliche Kohlenhydratkost ein leichter Diabetes in einen schweren verwandelt. — Wenn die Funktionsfähigkeit des Pankreasrestes zu gering ist, einen Diabetes zu verhüten, so tritt trotzdem keine Hypertrophie ein⁷⁾. Bei Hunden mit operativ verkleinertem Pankreas, die dem menschlichen Diabetes analoge Erscheinungen aufweisen, tritt auf kohlenhydratreiche Kost bedeutende Verstärkung der Glucosurie mit rapider Abnahme des Körpergewichtes und frühem Tod ein. — Bei Entfernung von nur $\frac{3}{4}$ — $\frac{4}{5}$ des Pankreas wird nach der Operation oft ein Stadium beobachtet, in dem die Erholung so weit fortschreitet, daß die Toleranz für Kohlenhydrate immer weiter steigt und selbst durch große Mengen Zucker keine Glucosurie mehr erzielt werden kann. — Nach weiterer Pankreasabtragung kann dann schwerer Diabetes auftreten. — Im Frühstadium erzeugt Glucose leichter Diabetes als Stärke⁸⁾.

Beim experimentellen Diabetes (pankreatektomierte Hunde) findet eine Steigerung des totalen Stoffwechsels statt, die bis zu 15—20% über dem Durchschnitt beträgt und die mit der Schwere des Diabetes zunimmt. Das Anwachsen des respiratorischen Quotienten, welches allgemein nach Darreichung von Glucose und Fructose eintritt, wird weitgehend verhindert

¹⁾ Shigenobu Kuriyama, Journ. of Biolog. Chem. **34**, 269—285 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 117.

²⁾ T. Kumagai u. S. Osato, Tôhoku Journ. of experim. med. **1**, 153—166 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 268.

³⁾ Riccardo Luzzatto, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **16**, 18—67 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 259.

⁴⁾ E. W. H. Cruikshank, Journ. of Physiol. **47**, 1—14 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 2156.

⁵⁾ J. Forschbach, Biochem. Zeitschr. **58**, 339—342 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 911.

⁶⁾ Israel S. Kleiner, Journ. of Biolog. Chem. **40**, 153 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 697.

⁷⁾ V. W. Jensen u. A. J. Carlson, Amer. Journ. of Physiol. **51**, 423 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 391.

⁸⁾ Frederick M. Allen, Journ. of experim. med. **31**, 381—402 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 289.

oder bleibt ganz aus bei totaler Pankreasexstirpation, womit angezeigt wird, daß vollständige Oxydation des Zuckers nicht eintritt. Das Ansteigen der Acetonkörperausscheidung geht dem Ansteigen des D : N-Verhältnisses und dem totalen Stoffwechsel parallel, woraus gefolgert werden kann, daß diese Erscheinungen Ausdruck einer ähnlichen Störung des Proteinstoffwechsels sind, die der Zuckerausnutzungsstörung sekundär ist¹⁾.

Der Blutzuckergehalt von Katzen, denen man das Pankreas und in einigen Fällen außerdem auch beide Nieren exstirpierte, nahm nach der Operation in erheblichem Maße zu²⁾. Bei Hunden tritt die Glucosurie innerhalb der ersten 5 Stunden nach Totalexstirpation des Pankreas auf. Glucose im Harn kann in einer Stunde 5—10% erreichen³⁾. Ausgesprochene Acidosis tritt bei Hunden mit Pankreasdiabetes erst relativ spät auf⁴⁾. Eine Deponierung des infolge Na_2CO_3 -Zufuhr weniger ausgeschiedenen Zuckers als Glykogen findet bei pankreasdiabetischen Hunden nicht statt. Er wird auch nicht im Speichel, durch den Magen oder Dünndarm ausgeschieden⁵⁾. Nach Entfernung des gesamten Pankreas wird bei Hunden mit einem kleinen Magen nach Pawlow in den ersten 2 Stunden weniger Magensaft abgesondert als bei normalen Tieren; in den folgenden 4 Stunden aber mehr; die Sekretion hält viel länger an und bei der gleichen Nahrung scheidet ein pankreasloser Hund mehr als doppelt soviel Magensaft aus, wie ein normaler. Die Pankreaskonzentration ist beim Pankreasdiabetes stark erhöht, die Acidität etwa normal⁶⁾.

Der pankreasdiabetische Organismus verbraucht zwar den Zucker in irgendeiner Weise, es tritt aber keine Verbrennung unter Bildung von Kohlensäure ein⁷⁾. Das Zuckerverbrennungsvermögen ist bei pankreasdiabetischen Hunden nicht vollständig erloschen, denn diese reagieren bei Vergiftung mit Strychnin mit einer Steigerung des Respirationsquotienten, welche nur auf Kohlenhydratverbrennung zurückgeführt werden konnte (Plesch und Brugsch, Kongreß f. inn. Med. 1912). Diese Ergebnisse werden bestätigt. Die Steigerung des Respirationsquotienten ist nicht durch eine Zunahme der Säuren im Blut und eine dadurch bewirkte Austreibung von CO_2 bedingt, vielmehr bleibt die aktuelle Reaktion des Blutes auch im Pankreasdiabetes bzw. unter Strychninwirkung annähernd die gleiche wie vorher⁸⁾.

Die Ergebnisse der Untersuchungen über den Einfluß von Säure und Alkali auf Harn und Blut pankreasloser Hunde sind folgende: 1. NaHCO_3 und KHCO_3 durch Magensonde eingebracht können ohne Einfluß auf Glucosurie und Hyperglykämie sein; 2. sie können sogar das Wiederauftreten der „ausgehungen“ Glucose veranlassen; 3. Na_2CO_3 per os und intravenös verringert den Harnzucker; 4. der Blutzucker erfährt dabei keine ausgleichende Zunahme; 5. HCl per os oder subcutan gegeben, steigert die Menge des Harnzuckers, ohne die N-Ausscheidung zu beeinflussen, ohne Einwirkung auf das Blut⁹⁾.

Der Pankreasdiabetes nimmt ab, wenn dem Tier große Mengen Invertase zugeführt werden, er nimmt zu, wenn die injizierte Menge Invertase gering ist¹⁰⁾. Die intravenöse oder subcutane Verabfolgung von Metabolin an pankreasdiabetische Hunde hatte eine nicht unbedeutende Herabsetzung der Zuckerausscheidung zur Folge¹¹⁾. Die intravenöse Injektion von Pankreasextrakt hatte keinen Einfluß auf die Zuckerausscheidung pankreatektomierter Hunde, dagegen erfolgte ein Rückgang der Zuckerausscheidung beim Injizieren von einem Gemisch

¹⁾ Victor Henry Kingsley Moorhouse, Sidney Wentworth Patterson u. Marjory Stephenson, *Biochem. Journ.* **9**, 171—214 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1916**, I, 1264.

²⁾ Albert A. Epstein u. George Baehr, *Journ. of Biolog. Chem.* **24**, 1—16 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, I, 806.

³⁾ H. Bierry, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **82**, 305—307 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1919**, III, 82.

⁴⁾ Byron M. Hendrix u. Caroline J. Crouter, *Journ. of Biolog. Chem.* **45**, 51—55 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 511.

⁵⁾ B. Kramer, J. Marker u. J. R. Murlin, *Journ. of Biolog. Chem.* **27**, 499—515 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 902.

⁶⁾ M. E. Steinberg, *Amer. Journ. of Physiol.* **56**, 371—379 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 1514.

⁷⁾ F. Verzář, *Biochem. Zeitschr.* **66**, 75—94 [1914].

⁸⁾ V. Iwanow, *Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther.* **15**, 359—369 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 1692.

⁹⁾ J. R. Murlin u. B. Kramer, *Journ. of Biolog. Chem.* **27**, 481—498 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 902.

¹⁰⁾ S. La Franca, *Biochem. Zeitschr.* **67**, 233—242 [1914].

¹¹⁾ L. Mohr u. E. Vahlen, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **90**, 198—207 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 1842.

von Pankreas- und Duodenumextrakt. Ein gleicher Effekt wird durch alkalisch gemachte Ringersche Lösung erhalten; HCl steigerte die Zuckerausscheidung. Der respiratorische Quotient wurde durch Injektion von Pankreas- + Duodenumextrakt nicht beeinflusst; der Rückgang der Zuckerausscheidung beruht demnach auf einer Steigerung der Glykogenbildung oder auf einer Herabsetzung der Durchlässigkeit der Nieren für Zucker. Die Injektion von Pankreas- + Duodenumextrakt vermag nicht, den pankreaslosen Hunden die Fähigkeit Zucker zu verbrennen, wieder zurückzugeben¹⁾.

Phlorrhizindiabetes. Durch subcutane Einführung von Phlorrhizin wird die Verbrennung des Traubenzuckers vermindert bzw. ganz aufgehoben²⁾. Hunde, welche gefastet hatten und welche alsdann durch Injektion von Phlorrhizin und Adrenalin völlig glykogenfrei gemacht waren, wurden mit Äther, Stickstoffoxydul oder Acetaldehyd narkotisiert; der Harn der Tiere wurde auf seinen Gehalt an Glucose, Stickstoff, Aceton, Acetessigsäure und β -Oxybuttersäure untersucht. Bei völlig glykogenfreien Tieren hat die Äther- oder Stickstoffoxydulnarkose keine Ausscheidung von Extraglucose zur Folge³⁾. Subcutane Injektionen von 2 ccm 0,1 proz. Phlorrhizinlösung bewirkt beim Frosch eine 1—4 Tage anhaltende Glucosurie (0,16 bis 0,18%) und Hyperglykämie⁴⁾.

Bei 10 nicht an der Leber Erkrankten erzeugte Zuckereinnahme die von Widäl beschriebenen Veränderungen im Blutbild. Nach 0,5—1 mg Phlorrhizin trat mit der Glucosurie auch die Widälsche Krise im Blut ein, dagegen fehlte sie, wenn die Glucosurie fehlte⁵⁾. Aus den Lungen- oder Nierengefäßen eines entbluteten, mit Phlorrhizin vorbehandelten Tieres läßt sich mit physiologischer Kochsalzlösung ein Ferment auswaschen, welches in vitro den Gehalt des Blutes an freiem Blutzucker vermehrt und Phlorrhizin spaltet⁶⁾.

Der während der Phlorrhizinglucosurie ausgeschiedene Zucker soll nicht den Nervenzellen entstammen, sondern soll in den Nierencapillaren aus dem virtuellen Blutzucker freigemacht werden⁶⁾. Beim Phlorrhizindiabetes bleibt das Glykogenbindungsvermögen der Gewebe intakt im Gegensatz zum Pankreasdiabetes⁷⁾.

Über das Verhältnis des renalen Diabetes zur Phlorrhizinglucosurie und zum Diabetes mellitus siehe bei Galambos⁸⁾.

Der Milchsäuregehalt der phlorrhizindiabetischen Hundemuskeln betrug etwa 30% desjenigen der normalen Muskeln. Ob die im diabetischen Muskel enthaltene Milchsäure aus vorgebildetem Zucker oder direkt aus Aminosäuren oder Fettsäuren entsteht, bleibt dahingestellt. In der Muskulatur eines an schwerem Diabetes verstorbenen Mannes war noch weniger Milchsäure enthalten als in der Muskulatur der phlorrhizinisierten Hunde⁹⁾.

Untersucht wurden die Kriterien einer renalen Glucosurie und die gewöhnlich als renal gedeuteten Glucosurien nach diesen Kriterien nachgeprüft. Der Nachprüfung hielten neben dem Phlorrhizindiabetes, die durch Schwermetalle erzeugten Glucosurien stand. Zweifelhafte erscheint die Cantharidinglucosurie und die Glucosurie nach Injektion von Organextrakten in Tieren. Die Kochsalzglucosurie hat ihre Vorbedingung in der Fesselung der Versuchstiere, ihre Ursache in der Durchspülung der Niere mit den großen Flüssigkeitsmengen. — Die renale Natur des Diabetes in klinischen Fällen läßt sich entscheiden durch die Unabhängigkeit der Zuckerausscheidung von der Kohlenhydratzufuhr, namentlich aber durch die während der Glucosurie bestehende Normalität bzw. Subnormalität des Blutzuckers. — Fast jede schwangere Frau zeigt in den letzten Monaten einen latenten renalen Diabetes. Zur Erklärung des renalen

¹⁾ J. R. Murlin u. B. Kramer, Journ. of Biolog. Chem. **15**, 365—383 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1417.

²⁾ Arnold Galambos u. Emmerich Schill, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **16**, 425—442 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1279.

³⁾ W. D. Sansum u. R. T. Woodyatt, Journ. of Biolog. Chem. **21**, 1—21 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 722.

⁴⁾ R. Brinkmann, Arch. néerland. d. Phys. de l'homme et des animaux **5**, 136—140 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 780.

⁵⁾ D. Jonesco u. M. Nasta, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **85**, 540—542 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 148.

⁶⁾ R. Lépine u. Boulud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **157**, 530—532 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 2157.

⁷⁾ N. Paulesco u. C. Michailesco, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **83**, 566 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 62.

⁸⁾ A. Galambos, Dtsch. med. Wochenschr. **46**, 600 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 159.

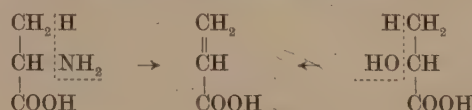
⁹⁾ R. T. Woodyatt, Journ. of Biolog. Chem. **14**, 441—451 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 609.

Diabetes beim Menschen wird einerseits eine Änderung der „Bindung“ des Blutzuckers, andererseits eine gestörte Rückresorption erwogen¹⁾.

Die Lebern pankreas- und phlorrhizindiabetischer Hunde wurden mit Rinderblut bei Zusatz von Fructose und Glucose durchblutet. Wird normale Leber ohne Zusatz von Zucker durchblutet, so bildet sich keine Milchsäure; wird Glucose zugefügt, so steigert sich die Milchsäurebildung. Nach Zusatz von Glucose nimmt in den pankreasdiabetischen Lebern die Milchsäurebildung ab, der Blutzucker nimmt zu, indem Zucker aus der Milchsäure regeneriert wird. In allen Fällen vermehrt sich der Acetonkörper. — Wird der Durchströmungsflüssigkeit Fructose zugefügt, so findet eine Milchsäurebildung statt, dabei ist die Acetessigsäurebildung sehr gering. Milchsäure und Acetessigsäurebildung stehen in einem Abhängigkeitsverhältnis. — Bei Phlorrhizinlebern tritt bei Glucosezufuhr eine Abnahme der Milchsäure, Zunahme des Blutzuckers ein; und zwar ist letztere größer als erstere, da die Phlorrhizinleber noch aus anderen Substanzen Zucker zu bilden vermag. Es läßt sich ein hoher Acetonkörpergehalt bei der Bildung von Milchsäure und niedrige Acetonwerte bei Abnahme der Milchsäure, d. h. bei der Bildung von Zucker, beobachten. Fructosedurchblutung der Phlorrhizinleber verursacht eine Vermehrung der Milchsäure und eine Abnahme des Zuckers, entsprechend einer geringen Bildung von Acetonkörpern.

Auf Grund der aufgefundenen Wechselbeziehungen zwischen Kohlenhydratabbau, Milchsäure- und Acetonkörperbildung, laufen die Oxydationsvorgänge in der normalen und diabetischen Leber nach zwei Richtungen ab. Einerseits vollzieht sich in der Leber der reversible Vorgang Kohlenhydrat $\rightleftharpoons$ Milchsäure, andererseits werden nichtkohlenhydratartige Körper abgebaut, wobei die Acetonkörper entstehen. Das Vorwiegen der ersten Reaktion schließt die zweite aus oder umgekehrt. In den diabetischen Lebern besteht in dem Falle, wo der Abbau des Zuckers gehemmt ist, eine ausgesprochene Acidose. Wird das Kohlenhydrat dagegen doch verbrannt, so tritt die Bildung der Acetonkörper in den Hintergrund. Die Bildung der Acetonkörper ist demnach kein abnormer Stoffwechselprozeß, sondern findet stets statt, wenn die Kohlenhydratverbrennung im Organismus verhindert wird²⁾.

Bei mit Phlorrhizin behandelten Hunden ist der Höchstgehalt des Blutes an Zucker nach Eingabe von 20 g Glucose in der zweiten Stunde erreicht, und in der vierten Stunde ist wieder der ursprüngliche Gehalt vorhanden. Resorption und Ausscheidung des Zuckers im Harn folgen sich also unmittelbar ohne zwischengeschaltete Speicherung in irgendwelchen Organen. Zufuhr von Eiweiß erhöht die Menge des Blutzuckers, Zufuhr von Fett aber nicht³⁾. Die Verfütterung von Acrylsäure an phlorrhizindiabetische Hunde ergab eine Mehrausscheidung von Glucose im Harn. Demnach wäre möglich eine intermediäre Zwischenbildung der Acrylsäure aus Milchsäure, resp. Alanin durch Desamidierung resp. Dehydratisierung bei der Umwandlung dieser Körper in Zucker nach folgendem Schema:



Es ist nicht unwahrscheinlich, daß beim Aufbau des Zuckermoleküls im Tierkörper aus Acrylsäure alle Kohlenstoffatome zur Umwandlung kommen. Ferner ist es nicht von der Hand zu weisen, daß die Acrylsäure möglicherweise als Zwischenprodukt beim Glucoseaufbau im Organismus aus Milchsäure und Alanin eine Rolle spielt⁴⁾. Wurde phlorrhizinisierten Hunden oder menschlichen Diabetikern per os oder subcutan Brenztraubensäure verabreicht, so erschien Extraglucose im Harn. Vermutlich wird Brenztraubensäure im diabetischen Organismus zunächst zu Milchsäure reduziert, diese sodann in Methylglyoxal umgewandelt und letzteres erzeugt Glucose⁵⁾.

¹⁾ Erich Frank, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **72**, 387—443 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1249.

²⁾ G. Embden u. S. Isaac, Zeitschr. f. physiol. Chemie **99**, 297—321 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 404—405.

³⁾ Frank A. Csonka, Journ. of Biolog. Chem. **26**, 93—98 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 591.

⁴⁾ Friedrich Schwenken, Beitr. Phys. **1**, 143—177 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 254.

⁵⁾ H. D. Dakin u. N. W. Janney, Journ. of Biolog. Chem. **15**, [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 795.

Phlorrhizinkaninchen mit zweitägiger Karenz und phlorrhizinfreie Kaninchen mit viertägiger Karenz wurden pro kg etwa 2 g Brenztraubensäure als Natriumsalz per os oder subcutan einverleibt. Es wurde das scheinbar paradoxe Ergebnis erhalten, daß gleichzeitig eine erhebliche Zunahme der Acetonkörperausscheidung, namentlich der Oxybuttersäure und eine Vermehrung des Blut- und Harnzuckers beobachtet wurde. — Diese Versuche machen die synthetische Neubildung von Zucker aus Brenztraubensäure höchst wahrscheinlich¹⁾.

Nach Darreichung von L-Asparagin, Phenylurethan und Äthylmallophansäuremethylester an phlorrhizindiabetische Hunde wird Glucose gebildet, die im Harn ausgeschieden wird²⁾. Die Verabreichung der Glutaminsäure an mit Phlorrhizin vergiftete Hunde führt zu einer Ausscheidung von Glucose im Harn. Es läßt sich nicht sicher entscheiden, ob die Glutaminsäure mit 2 Kohlenstoffatomen oder mit 3 Kohlenstoffatomen in Zucker umgewandelt wird³⁾.

Wurde einem Diabetiker oder phlorrhizinisierten Hunde Na-Citrat verabreicht, so erschien Extraglucose im Harn; in manchen Fällen in solchen Mengen, daß auf die quantitative Umwandlung der 6 Kohlenstoffatome der Citronensäure in Glucose geschlossen werden mußte⁴⁾. Die Verfütterung von Inulin an phlorrhizinisierte Hunde hatte keine Ausscheidung von Extraglucose zur Folge, wogegen nach Verfütterung von Fructose reichliche Mengen Extraglucose im Harn auftraten⁵⁾.

Die Zuckerausscheidung von phlorrhizinvergifteten Kaninchen, denen Öl in den Magen eingespritzt war, stieg an und blieb einige Tage erhöht. Die Menge des ausgeschiedenen Zuckers entsprach dem einverlebten Öl. Phlorrhizindiabetische Hunde scheiden nach subcutaner Injektion von Na-Acetat und -Butyrat Extrazucker aus. Menschen mit schwerem Diabetes zeigen nach Zufuhr „ketogener“ Aminosäuren erhöhte Zucker- und Ketonkörperausscheidung. Die Ketonkörper und der Zucker sind Produkte, welche einerseits aus Fett und seinen Abkömmlingen, den Ketonkörpern, andererseits aus den ketogenen Aminosäuren des Eiweißmoleküls durch die gleiche Funktion entstehen. Die Ketonurie ist im Sinne Minkowskis als Ausdruck einer mißlungenen oder unvollständigen Zuckersynthese zu betrachten⁶⁾. Verfütterung von Glycinanhydrid führte zu einem erheblich geringeren Extrazucker als das Glykokoll. Die Verfütterung des Aminoäthylalkohols und subcutane Darreichung von Glykolaldehyd führte zu schwankenden Extrazuckerzahlen. Eine Entscheidung, ob wirkliche Glucosurie oder nur eine Ausschwemmung eintritt, ist daher nicht möglich⁷⁾.

100 g verfütterter menschlicher Muskelproteine liefern im phlorrhizindiabetischen Organismus des Hundes 58 g Glucose. Das Verhältnis Proteinglucose : N beträgt für menschliche Körperproteine 3,6 : 1; das Verhältnis Uringlucose : N berechnet sich daraus zu 3,4 : 1⁸⁾.

Bei weißen Ratten erzeugt Phlorrhizin starke Glucosurie. Dabei wird der Grundumsatz nicht gesteigert, sondern etwas verringert, ebenso der respiratorische Quotient. Wird aber gleichzeitig Schilddrüsenhormon verfüttert, so wird der Grundumsatz gesteigert, sowohl beim Vorhandensein, wie bei Fehlen von Kohlenhydratdepots im Organismus. Die Ansicht von Cramer, daß der Steigerung des Stoffwechsels von Fetten und Eiweiß durch Schilddrüsensubstanz eine solche der Kohlenhydrate vorangehen müsse, trifft also nicht für alle Fälle zu⁹⁾.

Wurde phlorrhizinisierten Hunden subcutan Acet- oder Propionaldehyd verabreicht, so erschienen große Mengen Extraglucose im Harn. Die Acidosis ging zurück¹⁰⁾. Wird phlorrhizinisierten Hunden subcutan Isobuttersäure, Isovaleriansäure und Isocaproensäure verabreicht,

¹⁾ Tadayoshi Suga, Acta scholae Med. Union. Imper. in Kioto **2**, III, 375 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 650.

²⁾ Otto Nitsche, Beitr. Phys. **1**, 53—89 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 60.

³⁾ Bruno Warkalla, Beitr. Phys. **1**, 91—112 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 60.

⁴⁾ Isidor Greenwald, Journ. of Biolog. Chem. **18**, 115—121 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 583.

⁵⁾ Howard B. Lewis u. Eduard M. Frankel, Journ. of Biolog. Chem. **17**, 365—367 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1847.

⁶⁾ H. Chr. Geelmuyden, Skand. Arch. f. Physiol. **40**, 211—225 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1508.

⁷⁾ Max Cremer u. Rudolf W. Seuffert, Beitr. z. Physiol. **1**, 255—286 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1045.

⁸⁾ N. W. Janney u. N. R. Blatherwick, Journ. of Biolog. Chem. **23**, 77—80 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 303.

⁹⁾ Leon Asher u. Walter Horrisberger, Biochem. Zeitschr. **121**, 64—75 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1044.

¹⁰⁾ A. J. Ringer u. E. M. Frankel, Journ. of Biolog. Chem. **16**, 563—579 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1203.

so liefern Isobuttersäure und Isocaprinsäure Extraglucose, werden also im diabetischen Organismus zu Glucose umgewandelt; Isovaleriansäure steigerte die Glucoseausscheidung nicht, wohl aber die Ausscheidung von Acetessigsäure, Aceton und β -Oxybuttersäure¹⁾. Wurde phlorrhizinisierten Hunden subcutan Brenztraubensäure gegeben, so erschien Extraglucose im Harn, aber nicht in solchen Mengen, daß man auf Grund der Versuche Brenztraubensäure als notwendiges Zwischenprodukt beim Abbau des Alanins ansprechen könnte²⁾. Wurde phlorrhizinisierten Hunden subcutan Dioxyaceton verabreicht, so traten erhebliche Mengen Extraglucose im Harn auf³⁾. Phlorrhizindiabetische Hunde schieden intravenös oder per os erhaltene Glucose sehr rasch wieder aus; die Eliminierung der intravenös erhaltenen Propionsäure als Glucose erfolgte dagegen verhältnismäßig langsam⁴⁾.

Die Ausscheidung der Galaktose nach Verfütterung oder subcutaner Zufuhr wird bei Katzen weder durch halbseitige noch durch doppelseitige Thyreoparathyreoidektomie in auffälliger und unzweideutiger Weise beeinflusst. Dieselbe Operation bot ebensowenig einen unmittelbaren Einfluß auf die durch Phlorrhizinvergiftung herbeigeführte Glucosurie. Das Verhältnis Zucker : N im Harn erleidet keine Änderung. Dagegen bewirkt einige Wochen nach totaler Exstirpation der Schilddrüse und der Epithelkörperchen die Phlorrhizinvergiftung eine erhebliche Steigerung des Quotienten Zucker : N. Die durch Adrenalin bewirkte Glucosurie wird durch die Exstirpation, wenigstens bei Katzen erheblich abgeschwächt⁵⁾.

Die subcutane Verabfolgung von l-Alanin an einen phlorrhizinisierten Hund hatte die Ausscheidung großer Mengen von Extraglucose zur Folge⁶⁾. Phlorrhizinglucosurie wird durch Injektion von Invertase nicht beeinflusst⁷⁾.

Adrenalinglucosurie. Über die Beziehungen zwischen Hyperglykämie und Glucosurie beim experimentellen Adrenalindiabetes siehe bei Adrenalin⁸⁾.

Sowohl die Lungen als das Herz diabetischer Tiere sind imstande, wie die normalen Organe Zucker zu verbrauchen; unter Adrenalinreiz tun sie dies mit beschleunigter Geschwindigkeit. Die früher beobachtete, den Zuckerverbrauch des diabetischen Herzens fördernde Wirkung des Pankreas läßt sich dahin zurückführen, daß der Pankreasextrakt eine vermehrte Herzaktion bedingt, welche ihrerseits den gesteigerten Zuckerkonsum veranlaßt. Nach diesen Resultaten muß die Theorie, welche den Pankreasdiabetes auf eine mangelnde Fähigkeit der Gewebe Zucker zu verbrennen, zurückführt, fallen gelassen werden⁹⁾.

Die $\frac{1}{2}$ Stunde vorher erfolgende intravenöse Zufuhr von Soda setzt die durch nachfolgende subcutane Adrenalininjektion bewirkte Steigerung der Blut- und Harnzuckermenge herab. Obwohl nur minimale wirksame Dosis von Adrenalin, 0,3 mg, angewandt wurde, vermochte 0,5 g Soda intravenös nur Herabsetzung, nicht aber Aufhebung der Glykämie und Hyperglykämie herbeizuführen¹⁰⁾.

Die CO-Glucosurie kann mit der Adrenalinglucosurie nicht völlig identisch sein, da reine Fleischnahrung die Suprarenatinglucosurie hemmt, während sie die CO-Glucosurie fördert. Nach Starkenstein¹¹⁾ wäre nämlich die CO-Glucosurie durch die Adrenalinausscheidung der Neben-

¹⁾ A. J. Ringer, E. M. Frankel u. L. Jonas, Journ. of Biolog. Chem. **14**, 525—538 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 704.

²⁾ A. J. Ringer, E. M. Frankel u. L. Jonas, Journ. of Biolog. Chem. **15**, 145—152 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 795.

³⁾ A. J. Ringer u. E. M. Frankel, Journ. of Biolog. Chem. **18**, 233—236 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 653.

⁴⁾ A. J. Ringer u. E. M. Frankel, Journ. of Biolog. Chem. **18**, 81—86 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 579.

⁵⁾ Soichiro Miura, Biochem. Zeitschr. **51**, 423—442 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 453.

⁶⁾ H. D. Dakin u. H. W. Dudley, Journ. of Biolog. Chem. **17**, 451—454 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 254.

⁷⁾ S. La Franca, Biochem. Zeitschr. **67**, 232—242 [1914].

⁸⁾ Fritz Hildebrandt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **88**, 80—112 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 462.

⁹⁾ S. W. Patterson u. E. H. Starling, Journ. of Physiol. **47**, 137—148 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 2156.

¹⁰⁾ Louise Mc Danell u. Frank P. Underhill, Journ. of Biolog. Chem. **29**, 251—254 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 764.

¹¹⁾ Starkenstein, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **10**, 78 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 738.

nieren infolge der CO-Vergiftung bedingt. — Selbst ein hoher Gehalt der Nebenniere an Adrenalin reicht nicht aus, um eine Glucosurie wie die nach Piqure hervorzubringen¹⁾.

Nach intravenöser Injektion von Adrenalin fehlt in der Norm die Glucosurie bei Hund und Kaninchen, unabhängig von der Größe der Diurese und innerhalb von Dosen bis ungefähr 0,33 mg pro kg. Bei noch größeren Dosen bekommt man eine geringe Zuckerausscheidung im Harn innerhalb der ersten Stunde. Bei subcutaner oder intraperitonealer Injektion tritt eine nur wenige Stunden, ausnahmsweise bis zu 2 Tagen, anhaltende Glucosurie ein²⁾. Die Minimaldosis von Adrenalin, nach deren subcutaner Injektion bei Kaninchen gerade noch sicher Glucosurie auftritt, ist 0,3 mg. Die Zuckermenge im Harn ist am größten bei einer gemischten Nahrung. Säure bildende Nahrung (Hafer) gab die kleinste Zuckermenge, stets geringer als bei einer basenbildenden Nahrung (Rüben, Kohl). Wenn die Adrenalinglucosurie von der Menge des im Körper gestapelten Glykogens abhängt, so scheint demnach eine Säure bildende Nahrung die Bildung von Glykogen ungünstig zu beeinflussen und eine gemischte Nahrung am günstigsten zu sein. Vielleicht wirkt auch die etwas eingeschränkte Diurese bei Säure bildender Nahrung im Sinne einer Herabsetzung der Zuckerausscheidung³⁾.

Temperaturerhöhung bewirkt an der an Hunden und Kaninchen hervorgerufenen Adrenalinglucosurie keine Änderung. Um nach einmaliger Verabreichung von Adrenalin im Tierexperiment sicher Glucosurie zu erzeugen, muß die Dosis ziemlich hoch sein (etwa 1 mg pro kg), bei kleineren Dosen ist der Effekt unsicher. — Ist die Glucosurie einmal durch eine höhere Dose hervorgerufen, so erwirbt sich das Tier dadurch die Fähigkeit, während einiger Monate auf kleinere Dosen sicher mit einer Glucosurie zu reagieren. — Die Adrenalinglucosurie dauert 6—8 Stunden, selten 24 Stunden⁴⁾. Wenn die Adrenalinglucosurie, wie angenommen wird, von Reizung der Sympathicusendigungen in der Leber abhängt und die von Meltzer und Auer betonte hemmende Wirkung des Magnesiums auf Nervenfunktionen zutrifft, so konnte diese sich auch auf jene erstrecken. — In der Tat wurde am Kaninchen, dem die Nebennieren entfernt waren, durch intravenöse Einspritzung von 0,06 g Magnesiumsulfat in 0,04proz. Lösungen die Glucosurie durch die sonst wirksame Adrenalindosis verhindert, während die Steigerung des Blutdrucks wie sonst eintrat. Daraufhin bei 2 Zuckerkranken mit innerlicher Anwendung von Magnesiumoxyd unternommene Versuche ergaben Sinken des Zuckergehaltes im Harn. Soda hatte nicht die gleiche Wirkung⁵⁾.

Nebennierenfunktion und Zuckerstichfolgen stehen in ursächlicher Beziehung. Das Adrenalin spielt aber nicht die einzige Rolle für das Zustandekommen der folgenden Vorgänge in der Leber. Auch andere Paraganglien stellen Glieder in jener Kette von Ereignissen dar, die in letzter Linie zur Glucosurie führen⁶⁾. Adrenalinglucosurie wird durch Injektion von Invertase zum Schwinden gebracht⁷⁾. Suketaka Morita beschäftigte sich mit der zucker-treibenden Wirkung von adrenalinartigen (sympathomimetischen) Substanzen⁸⁾: Äthylaminoacetobrenzcatechinchlorhydrat, Monoäthanolaminoacetobrenzcatechin, Phenetidoäthanolbrenzcatechinsulfat, Dimethylaminoacetobrenzcatechinchlorhydrat, Diäthylaminoacetobrenzcatechinchlorhydrat, Aminoacetobrenzcatechinchlorhydrat und anderen Körpern, wie Piperidoacetobrenzcatechin, p-Oxyphenyläthylaminchlorhydrat, β -Tetrahydronaphthylaminchlorhydrat auf die isolierte, von der Abdominalvene aus durchblutete Froschleber und mit der Wirkung der gleichen Substanzen auf das Verhalten der Blutzuckerkonzentration und die Ausscheidung von Zucker im Harn bei Kaninchen nach subcutaner Darreichung. Von den untersuchten Substanzen ist Piperidoacetobrenzcatechin wirkungslos, am wirksamsten waren Äthylaminoacetobrenzcatechinchlorhydrat und Monoäthanolaminoacetobrenzcatechin, dann folgen in der obigen Reihenfolge die Substanzen. — p-Oxyphenyläthylaminchlorhydrat ist kaum wirk-

¹⁾ Johannes Biberfeld, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **84**, 360—365 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 973.

²⁾ E. Bardier u. A. Stillmunkès, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **84**, 613—615 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1140.

³⁾ Louise Mc Danell u. Frank P. Underhill, Journ. f. Biolog. Chem. **29**, 245—250 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 764.

⁴⁾ Giulio Nardelli, Arch. di Farmacol. speriment. **17**, 486 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 564.

⁵⁾ Y. Airila u. Henri Bardy, Skand. Archiv f. Physiol. **32**, 246—252 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 565.

⁶⁾ R. H. Kahn, Archiv f. d. ges. Physiol. **169**, 326—394 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 288.

⁷⁾ S. La Franca, Biochem. Zeitschr. **67**, 232—242 [1914];

⁸⁾ Suketaka Morita, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **78**, 245 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 798.

sam. — Eine preventive Ergotoxininjektion hemmt die Glucosurie sämtlicher Amine. β -Tetrahydronaphthylamin wirkt in Durchströmungsversuchen in einer Lösung von 1 : 10000 nicht zuckertreibend. Ersetzt man aber die Lösung durch eine Ringerlösung, so erscheint sofort Zucker in der durchspülten Leber. In einer Konzentration von 1 : 100000—1 : 200000 wirkt es stark zuckermobilisierend. Ergotoxin hemmt die zuckertreibende Wirkung der Lösung 1 : 200000, nicht aber jene von 1 : 100000. Subcutane Injektion von 0,015 g und 0,15 g pro kg führen bei Kaninchen nie zu Glucosurie, wohl aber zum Aufstieg des Blutzuckers¹⁾.

Diabetes mellitus. Zusammenfassende Literatur²⁾. Das Verhältnis des renalen Diabetes zur Phlorrhizinglucosurie und zum Diabetes mellitus³⁾. Vergleichung der Kachexie und Asthenie sowie der diabetischen Gangrän bei pankreasexstirpierten Hunden und beim Menschen mit schwerem Diabetes. Beim Pankreashund wird beides wahrscheinlich durch ein fehlendes inneres Sekret verursacht, nicht durch Unterernährung oder Glucosurie⁴⁾. Blutzuckeruntersuchungen bei Diabetes⁵⁾.

Eine neue Reaktion auf das Lösungsvermögen der Harn für Kupferoxydhydrat, ohne daß Glucosurie bestehen muß, beschreibt Bergell⁶⁾. Man verdünnt den Harn auf die D. 1,012, konzentriert aber andererseits Harn von niedriger D. nicht, sondern untersucht dieselbendirekt. 20 ccm dieses Harnes versetzt man mit 7 ccm 15 proz. Natronlauge, schüttelt einmal um, gibt 3 ccm einer Kupfersulfatlösung hinzu, die 138,78 g CuSO_4 im Liter enthält und schüttelt 10 Sekunden lang kräftig durch. Man filtriert dann durch ein grobporiges Filter, gießt die ersten 2 ccm Filtrat weg und fängt das in den nächsten 6 Minuten durchlaufende Filtrat in Reagensgläsern von bestimmter Weite auf. Bei nicht diabetischen und nicht diabetisch belasteten erwachsenen Personen findet man in der Regel, mäßige Kohlenhydratnahrung vorausgesetzt, nur ganz schwach gefärbte Filtrate, bei hoher Kohlenhydrataufnahme und hoher Dichte des Harns sowie im Kindesalter dagegen in $\frac{1}{4}$ der Fälle eine positive Reaktion, bei Nachkommen von Diabetikern in etwa 60% der Fälle Blau-, bzw. Blaugrünfärbung des Filtrats⁶⁾.

Es wird angenommen, daß Glucose und β -Oxybuttersäure normalerweise im Organismus eine glucosidartige Bindung eingehen, und daß bei Acidosis die Fähigkeit des Individuums, diese glucosidartige Bindung zu vollziehen, nicht besteht. Auch die Unfähigkeit des Diabetikers, Glykogen zu bilden, die daraus resultierende Hyperglykämie, die Unfähigkeit, Glucose zu verbrennen und die Störung in der Verbrennung der niederen Fettsäuren lassen sich auf Grund dieser Theorie erklären⁷⁾.

Der Sympathicus mobilisiert den Zucker mit Hilfe der endokrinen Drüsen und führt ihn ins Blut über. Der Parasympathicus häuft den Zucker in den Geweben an. — Echter Diabetes zeigt keine anderen Störungen des endokrinen Systems. Glucosurie infolge der Korrelation dieses Systems ist immer noch von anderen Symptomen begleitet⁸⁾.

Isaac⁹⁾ glaubt den Diabetes und seine Schwere als eine Funktion des in Richtung verschobenen Gleichgewichts $\text{Enol} \rightleftharpoons \text{Glucose}$ definieren zu dürfen. Dadurch wäre der zum Zuckerabbau bzw. zur Glucogenie führende Weg je nach dem Grade der Störung mehr oder weniger verlegt, d. h. bei der synthetischen intermediären Zuckerbildung könnte die reaktionsfähige Stufe nicht lange genug fixiert werden oder bei Zufuhr von Zucker nicht genügend erreicht werden. Dieser Anschauung kommt die Therapie mit der Einführung der v. Noorden'schen Haferkur und den dieser vorangehenden Hunger- bzw. Gemüsetagen entgegen; denn es wird durch die Zufuhr von Kohlenhydraten der Stoffwechsel in der Leber so verschoben, daß der Zucker bis zu einem gewissen Grade wieder in die reaktionsfähige Enolform umgewandelt und dem Abbau bzw. der Glucogenie zugeführt werden kann⁹⁾.

¹⁾ Suketaka Morita, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **78**, 245 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 798.

²⁾ F. Richter, Dtsch. med. Wochenschr. **47**, 448 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 146.

³⁾ A. Galambos, Dtsch. med. Wochenschr. **46**, 600 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 159.

⁴⁾ Frederick M. Allen, Amer. Journ. of the med. sciences **161**, 350—364 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1178.

⁵⁾ Nikolaus Roth, Berliner klin. Wochenschr. **55**, 589—592 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 318.

⁶⁾ Peter Bergell, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **24**, 157—171 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1854.

⁷⁾ A. J. Ringer, Journ. of Biolog. Chem. **17**, 107—119 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1691.

⁸⁾ W. Langdom Brown, Brit. med. Journ. **1920**, II, 191; Chem. Centralbl. **1920**, III, 899.

⁹⁾ S. Isaac, Therap. Halbmonatsh. **35**, 129—134; Chem. Centralbl. **1921**, I, 849.

Die Unverbrennbarkeit des Zuckers ist die Grundbedingung für alle jene Diabetesformen, deren Ursache nicht in einer veränderlichen Nierentätigkeit zu suchen ist. Die Unverbrennbarkeit des Zuckers ist nicht durch den Wegfall einer glucolytischen Tätigkeit des Organismus bedingt, sondern durch Bindung der Glucose an ein aus dem Eiweißabbau stammendes Stoffwechselprodukt, die sog. diabetogene Substanz. In dieser Bindung gelangt die Glucose unverbrannt bis zur Niere, wo sie unter der Einwirkung eines spaltenden Fermentes aus der Bindung befreit und ausgeschieden wird¹⁾.

Beim normalen Menschen und beim Diabetiker besteht ein Parallelismus zwischen der Glykämie einerseits und der ausgeschiedenen Kohlensäuremenge, also der Intensität der Glucoseverbrennung andererseits. Unter gleichen Bedingungen ist beim Diabetiker der Glucoseverbrauch geringer als beim Normalen²⁾.

Als Schwelle bezeichnen Faber und Norgaard denjenigen Blutzuckergehalt, bei dem die Zuckerausscheidung im Urin gerade verschwindet. — Diese Schwelle ist meistens 0,14 und 0,17%. — Zwischen dem Alter, dem Geschlecht der Kranken oder der Dauer der Krankheit und dem Schwellenwert des Blutzuckers bestehen keine Beziehungen³⁾. Über Nierenschwellen für Zucker und einige Faktoren, die sie ändern⁴⁾. Im Gegensatz zu dem normalen Menschen weist der Diabetiker starke Schwankungen im Proteinzuckergehalt des Blutes auf⁵⁾.

Die Pankreastotalexstirpation schafft kein adäquates Bild zum natürlichen Diabetes mellitus, dagegen läßt sich eine bessere Anpassung durch die Partialextirpation erzielen. Der Glykogenschwund in der Leber ist nur eine Parallelerscheinung, nicht aber eine Grundbedingung für das Zustandekommen der Erkrankung. Selbst schwere Diabetesformen können mit recht erheblichem Glykogengehalt der Leber verlaufen. Der pathologischen Zuckerausscheidung im Diabetes liegt im wesentlichen eine Zuckerverbrauchsstörung zugrunde⁶⁾.

Bei Diabetes ist eine Steigerung des Restkohlenstoffes des Blutes zu erwarten, da jeder Zunahme des Blutzuckers um 0,1% eine Vermehrung des Restkohlenstoffes um 40 mg entsprechen mußte. In vielen Fällen traf dies auch zu. In anderen Fällen waren die Kohlenstoffzahlen niedriger als die allein für den Blutzucker berechneten. Es ist deshalb anzunehmen, daß die als Glucose angesprochenen reduzierenden Substanzen nur zu einem Teil wirklich aus Glucose bestehen. In weiteren Fällen zeigte der Restkohlenstoff höhere Werte; für diese Fälle muß angenommen werden, daß die Reduktionswerte auf andere Substanzen sich beziehen als auf Traubenzucker, und daß nicht nur der Blutzucker, sondern auch andere Verbindungen eine Vermehrung erfahren haben⁷⁾.

Auf Grund einer Besprechung der bei Einwirkung von Alkali auf Zucker statthabenden Reaktionen legt Woodyatt⁸⁾ dar, wie man den Diabetes mellitus erklären kann durch die Annahme, daß das Pankreas eine Substanz zu sezernieren unterläßt, deren Wirkung der einer hinreichend konzentrischen Alkalilösung zu vergleichen ist.

Bei einer Reihe von Fällen mit reinem Diabetes wurde dauernd eine gegen die Norm gesteigerte Erniedrigung des Gefrierpunktes im Blute gefunden, zu der die Stärke der Glucosurie und auch diejenige der Glykämie kein Verhältnis erkennen ließ. — Die Erörterung der möglichen Ursachen führt zu der Annahme, daß im Diabetikerserum ein erhöhter Gehalt an Kohlenstoffverbindungen außer Glucose enthalten sei. — Als Grund wird eine Störung des Regulationsmechanismus angenommen⁹⁾.

¹⁾ O. Schmiedeberg, *Archiv f. d. experim. Pathol. u. Pharmakol.* **90**, 1 [1921; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 425.

²⁾ H. Chabanier u. Mary Lebert, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **83**, 459 [1920; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 103,

³⁾ Knud Faber u. A. Norgaard, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **83**, 495 [1920; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 111.

⁴⁾ Frederick M. Allen u. Mary B. Wishart, *Journ. of Biolog. Chem.* **43**, 129 [1920; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 731.

⁵⁾ E. Gruat u. F. Rathery, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **83**, 896 [1920; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 264.

⁶⁾ Konrad Helly, *Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther.* **15**, 464—475 [1914; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 1692.

⁷⁾ Wilhelm Stepp, *Münchener med. Wochenschr.* **66**, 771—776 [1919; *Chem. Centralbl.* **1919**, III, 583.

⁸⁾ R. T. Woodyatt, *Journ. of Biolog. Chem.* **20**, 129—133 [1915; *Chem. Centralbl.* **1915**, I, 1335.

⁹⁾ A. Lippmann, *Centralbl. f. inn. Med.* **41**, 41—50 [1920; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 514.

Während bei Normalen nach 3,5 g Natriumhydrocarbonat die $[H^+]$ im Harn sehr erheblich sinkt, ist dies beim Diabetiker mit Acidose selbst nach 7,5 g nur wenig der Fall¹⁾. Über Vorkommen und Verteilung von Fetten und Lipoiden im Blute (Plasma) des Menschen bei Diabetes mellitus²⁾.

Bei schwerem Diabetes sind alle Blutlipide bis um 100% des normalen Wertes vermehrt; bei leichtem Diabetes kann die Lipoidmenge normal sein. Das Verhältnis der Lipoidfraktionen zueinander blieb dasselbe wie bei gesunden Personen. Nur bezüglich des Fettes besteht eine Tendenz zu relativer Vermehrung. Beziehungen zwischen hohem Lipoidgehalt und Vorkommen der Acetonkörper im Harn ließen sich nicht feststellen. Die diabetische Lipämie hängt vom Fettgehalt der Nahrung ab³⁾. Über intermediäre Vorgänge bei Diabetes insipidus und ihre Bedeutung für die Kenntnis vom Wesen dieses Leidens⁴⁾. Glucose- und Cholesterinbestimmungen im Blute von 34 Kranken sprechen nicht dafür, daß bei Diabetes und Muskelatrophie zwischen den Mengen beider Bestandteile ein Parallelismus bestünde⁵⁾.

Es soll nachgewiesen werden, daß auch von seiten des Muskels diabetischer Tiere die Glucosespaltung bei zureichender Sauerstoffzufuhr gehemmt, bei unzureichender nicht gehemmt wird⁶⁾.

Bestimmung der Acidose beim Diabetes mellitus durch die Kohlensäuretension in den Lungenalveolen⁷⁾. Bei Diabetes war Ameisensäure im Blute speziell bei hohem Zuckergehalt nicht nachweisbar. Es wäre vielleicht möglich, daß der Abbau des Zuckers, der sonst bis zur Ameisensäure geht, gestört ist⁸⁾. Bei 14 Fällen von Diabetes mellitus wurde die von Stepp⁹⁾ im normalen Blute aufgefundene Ameisensäure in drei Fällen ganz vermißt und war auch sonst immer in geringerer Menge vorhanden als bei Gesunden¹⁰⁾. Über Vorkommen von aldehydischen Substanzen im Blute von Kranken (Diabetes mellitus)¹¹⁾. Beim Diabetiker ist die Speichelmenge gering; der Speichel ist zähe, er zeigt häufig saure Reaktion und enthält oft Zucker; im Stadium der Acidose fand sich bei keinem der untersuchten Diabetiker Acetessigsäure im Speichel. — Experimentell konnte bei Hunden sowohl nach intravenöser Zuckerinjektion als auch nach Pankreasexstirpation in dem auf Pilocarpininjektion hinreichlich sezernierten Speichel Zucker nachgewiesen werden. Nach den Erfahrungen italienischer Autoren kann beim Diabetiker eine vermehrte Absonderung zuckerhaltigen Speichels gleichzeitig oder alternierend mit Glucosurie vorkommen¹²⁾.

Ein 16jähriger Diabetiker schied während der letzten 10 Tage vor seinem Tode täglich etwa 100 g β -Oxybuttersäure + Acetessigsäure aus; die β -Oxybuttersäure war in freiem Zustand im Harn enthalten¹³⁾.

Aus dem Untersuchungsmaterial ergibt sich, daß die Konzentration an Acetonkörpern im Blute beim diabetischen Koma, als Acetessigsäure gerechnet, einer 0,03 n-Lösung gleichkommen kann, genügend, um mehr als $\frac{1}{3}$ des Natrium im Plasma zu binden¹⁴⁾. Aus zahlreichen

¹⁾ E. G. B. Calvert, E. B. C. Mayrs u. T. H. Milroy, Journ. of Pathol. a. Bakt. **24**, 91 [1921]; Ref.: Ber. ges. Physiol. **7**, 298 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 384.

²⁾ Joh. Feigl, Biochem. Zeitschr. **90**, 173 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 58.

³⁾ W. R. Bloor, unter Mitwirkung von E. P. Joslin u. A. A. Hornor, Journ. of Biolog. Chem. **26**, 417—430 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 803.

⁴⁾ W. H. Veil, Biochem. Zeitschr. **91**, 317 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 194.

⁵⁾ F. H. McCrudden u. C. S. Sargent, Journ. of Biolog. Chem. **33**, 387—389 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 56.

⁶⁾ O. Loewi, Therap. Monatsh. **32**, 350—354 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1067.

⁷⁾ L. Farmer Loeb, Zeitschr. f. d. ges. experim. Med. **11**, 16—39 [1920]; ausführl. Ref.: Ber. ges. Physiol. **5**, 239; Chem. Centralbl. **1921**, I, 504.

⁸⁾ W. Stepp, Zeitschr. f. physiol. Chemie **109**, 99 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 109.

⁹⁾ Wilhelm Stepp, Zeitschr. f. physiol. Chemie **109**, 99 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 108.

¹⁰⁾ Wilhelm Stepp u. Herman Zumbusch, Dtsch. Archiv f. klin. Med. **134**, 112—118 [1920]. Ausführl. Ref.: Ber. ges. Physiol. **5**, 227 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 504.

¹¹⁾ Wilhelm Stepp, Biochem. Zeitschr. **107**, 60—80 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 606.

¹²⁾ F. Rathery u. Léon Binet, Presse méd. **28**, 263 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 608.

¹³⁾ Ludwig Czapski, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **77**, 218—225 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1062.

¹⁴⁾ Ernest Laurence Kennaway, Biochem. Journ. **12**, 120—130 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 978.

Beobachtungen von Maignon¹ hat sich ergeben, daß die bei Diabetikern nach Verminderung der Kohlenhydrate in der Nahrung und Ersatz durch Fette festgestellte Steigerung der Acetonurie nur mit der Steigerung der Harnacidität als Zeichen der Verminderung der Alkalinität in Blut und Protoplasma zusammenhängt. Nach Maignon erscheint die Hyperglykämie als Ursache für die mangelhafte Verbrennung der Kohlenhydrate¹). Bei den Untersuchungen an einer größeren Zahl von Diabetikern ergab sich in einer Reihe von Fällen ein Parallelgehen der Steigerung des Blutzuckers und des Restkohlenstoffes im Blute: Zunahme des Kohlenstoffes um etwa 40 mg für Zunahme des Blutzuckers um 0,1%; bei einer zweiten Gruppe war der Kohlenstoffgehalt wegen der Gegenwart von Acetonkörpern wesentlich höher, bei einer dritten Gruppe, wo neben Zucker andere reduzierende Substanzen von niedrigerem Kohlenstoffgehalte vorhanden sein mußten, blieben die Werte des Restkohlenstoffes hinter den errechneten zurück²).

Bei fetten Diabetikern ist die kritische Glykämie weniger weit von der untersten Schwelle der Zuckerausscheidung entfernt als bei mageren. Bei mageren kann man die Kohlenhydratausscheidungsgrenze durch kohlenhydratfreie Nahrung überhaupt nicht verändern; bei fetten läßt sich eine gewisse „Toleranz“ schaffen, doch ist diese nur renaler Art. Die dem Diabetes zugrunde liegende Störung wird nicht beeinflusst, wie sich aus dem Verhalten des Blutzuckerspiegels zeigt³).

Beim Diabetiker ist eine Kreatinurie häufig, ohne daß dabei die Gesamtkreatininausscheidung vermehrt erscheint. Die Kreatinausscheidung ist mit der Acidose in gewissem Zusammenhang. Dauernd acidotische Diabetiker, die bei gemischter Kost niemals Kreatin ausscheiden, wurden nicht gefunden. Diabetiker mit mäßiger Acetonkörperausscheidung zeigten Kreatinurie in deutlicher Abhängigkeit von alimentärer Fleischzufuhr. Schwere Diabetiker scheiden unabhängig von der Ernährung dauernd Kreatin aus⁴). Im Harnsedimente eines Diabetikers fanden sich Tyrosinkristalle in reichlicher Menge⁵). Beim Diabetiker sind die Schwankungen des Plasmazuckers im Anschluß an eine körperliche Arbeit (Treppensteigen) erheblich größer als beim Gesunden⁶). — Charakteristisch ist das häufige Auftreten einer Arbeitshyperglykämie, deren Intensität namentlich vom Glykogenbestand der Leber abhängt. Ist dieser größer, so ist auch die Hyperglykämie stärker. — Einen Einfluß hat auch der Charakter des Diabetes — der Altersdiabetiker reagiert weniger stark als der jugendliche — und die Erregbarkeit des Nervensystems (stärkere Reaktion der Frauen und der Nervösen). — Die Ursache der Arbeitshyperglykämie beim Diabetiker ist die lockere Fixation bzw. leichtere Mobilisierung des Glykogens. Neben abnormer Arbeitshyperglykämie zeigt sich bei Diabetes auch eine abnorm große Hypoglykämie, bedingt durch den Zuckerverbrauch in den arbeitenden Muskeln, zu dessen Kompensierung keine Glykogendepots zur Verfügung stehen. — Die Arbeitshyperglykämie der Diabetiker ist oft verknüpft mit einer Aglucosurie. Letztere wird veranlaßt durch eine Zuckerdichtigkeit der Nieren, welche voraussichtlich infolge der Glykogenverbrennung durch nervösen Reiz hervorgerufen wird⁶).

Bei Diabetikern finden wir die Wärmebildung im Beginn der Unterernährung 26 Cal. pro kg und Minute. Ist das Glykogen verschwunden, so wird Körperfett verbraucht⁷).

Das Hexosemolekül des Zuckerphosphorsäureesters erfährt im diabetischen Organismus keine bessere Ausnutzung als die entsprechende Menge freier Glucose. Dagegen wird die Acetonkörperausscheidung nach Verabreichung von Hexosephosphorsäureester zweifellos vermindert. Es handelt sich dabei um einen antiketogenen Effekt⁸). Durch subcutan oder per os beigebrachtes Substanzgemisch, erhalten durch wässrige Extraktion von Trockenhefe, durch Entfernung der Eiweißkörper und der anorganischen Phosphate, konnte eine geringe

¹) F. Maignon, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **83**, 862 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 358.

²) Wilhelm Stepp, Centralbl. f. inn. Med. **40**, 377—382 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 241.

³) H. Chabanier, M. Lebert u. C. Lobo-Onell, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **85**, 2—4 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1146.

⁴) Max Bürger u. Hermann Machwitz, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **74**, 222—243 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 412.

⁵) P. Juge, Journ. d. chim. et pharm. [7] **8**, 559—561 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 413.

⁶) M. Bürger, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **87**, 233 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 679.

⁷) W. Arnoldi u. E. Kratter, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **22**, 92 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 239.

⁸) Georg Haas, Archiv f. d. ges. experim. Pathol. u. Pharmakol. **80**, 308—316 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 794.

Herabminderung des Zuckergehaltes erzielt werden. Bei neueren Versuchen verringerte sich die Zuckermenge in einem Falle deutlich, im anderen nicht¹⁾.

Die Assimilationsgröße für Glucose steht bei diabetischen Tieren, wenn die Gewichtsabnahme durch Unterernährung herbeigeführt wird, in umgekehrtem Verhältnis zum Körpergewicht²⁾.

Wurde einem Diabetiker Na-Citrat verabreicht, so erschien Extraglucose im Harn manchmal in solchen Mengen, daß auf eine quantitative Umwandlung der sechs Kohlenstoffatome der Citronensäure in Glucose geschlossen werden mußte³⁾.

Jeder Diabetiker hat einen eigenen glykämischen Toleranzwert, dessen Höhe von prognostischer Bedeutung ist. Ein besonderes Interesse scheint der Wert für Eiweißzucker zu besitzen⁴⁾.

Isobuttersäure und Isocaproensäure werden im diabetischen Organismus in Glucose umgewandelt; Isovaleriansäure steigert die Glucoseausscheidung nicht⁵⁾. An einem Diabetiker, der ein D : N-Verhältnis im Harn von 3,5 zeigte, wurde wiederholt Propionsäure verabreicht, wobei jedesmal die Ausscheidung von „Extrazucker“ beobachtet werden konnte. In einem Falle konnte auch eine Steigerung der Aceton- und β -Oxybuttersäureausscheidung wahrgenommen werden. Bei einem Patienten mit niedrigerem D : N-Verhältnis konnte Extrazucker nach Propionsäurezufuhr nicht festgestellt werden⁶⁾.

Beziehungen zwischen Hypophyse und Diabetes insipidus sind noch ungeklärt; besonders das Verhalten von Pituitrin, das normal diuretisch wirkt, beim Diabetes insipidus aber das Gegenteil zeigt, ist noch nicht geklärt⁷⁾. Ein Fall bezüglich des Zusammenhanges von Diabetes insipidus und Erkrankung der Hypophyse⁸⁾.

Unter dem Namen Caramose bringt die Firma Merck Traubenzuckercaramel in den Handel, der höchstens Spuren von Glucose enthält und praktisch als zuckerfrei zu betrachten ist. Das Präparat hat sich als Diabetikernahrung bewährt⁹⁾. Von Graul¹⁰⁾ wird die durchaus unschädliche Behandlung des rein nervösen Diabetes insipidus mit wirksamen Hypophysenpräparaten empfohlen. — Die Hypophysenpräparate sind zur Behandlung des Diabetes insipidus besonders bei subcutaner Anwendung sehr zu empfehlen. Ihre Wirkung scheint in einer Steigerung des Konzentrationsvermögens der Niere zu liegen. Der Kochsalzgehalt der Kost muß deshalb möglichst herabgesetzt werden¹¹⁾. Ein sehr alter (20 Jahre) Fall, wurde durch subcutane Einverleibung von 32 cem Hypophysenextrakt innerhalb 24 Tagen um die Hälfte gebessert¹²⁾. Durch 6 Injektionen von „Hypophysin Höchst“ wurde die Diurese normal und die Begleiterscheinungen schwanden¹³⁾.

Die rationierte Kriegskost hat die Diabetiker günstig beeinflußt, was vor allem auf die Eiweißarmut der Kriegskost zurückzuführen ist¹⁴⁾.

Die Kriegskost hat gezeigt, daß die Einschränkung der Eiweißzufuhr der oberste therapeutische Grundsatz in der Diät des Diabetikers ist¹⁵⁾. Kriegskost und Diabetes.

¹⁾ Hans Euler u. Olof Svanberg, Biochem. Zeitschr. **76**, 326—334 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 942.

²⁾ F. M. Allen, Amer. Journ. of the med. science **161**, 16 [1921]; Ref.: Ber. ges. Physiol. **8**, 39; Chem. Centralbl. **1921**, III, 744.

³⁾ Isidor Greenwald, Journ. of Biolog. Chem. **18**, 115—121 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 583.

⁴⁾ H. Bierry u. F. Rathery, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **172**, 244—246 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 547.

⁵⁾ A. J. Ringer, E. M. Frankel u. L. Jonas, Journ. of Biolog. Chem. **14**, 525—538 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 704.

⁶⁾ Isidor Greenwald, Journ. of Biolog. Chem. **16**, 375—377 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1211.

⁷⁾ Bernhard Aschner, Münchner med. Wochenschr. **64**, 81 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 524.

⁸⁾ Karl Neubürger, Berliner klin. Wochenschr. **57**, 10—11 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 305.

⁹⁾ F. Umber, Dtsch. med. Wochenschr. **41**, 181—182 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 1337.

¹⁰⁾ G. Graul, Dtsch. med. Wochenschr. **41**, 1095 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 969.

¹¹⁾ Georg Rosenfeld, Berliner klin. Wochenschr. **53**, 553—555 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 28.

¹²⁾ C. Kraemer, Münch. med. Wochenschr. **64**, 773—775 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 187.

¹³⁾ Steinberg, Münch. med. Wochenschr. **64**, 112 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 524.

¹⁴⁾ Herbert Elias u. Richard Singer, Wiener klin. Wochenschr. **31**, 1365—1370 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 494.

¹⁵⁾ W. Falta, Wiener klin. Wochenschr. **32**, 398—400 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 293.

Erwiderungen auf die Ausführungen von Falta¹⁾. Hungern führt bei Diabetes Zuckerfreiheit herbei. Unabhängig von der Art des gereichten Kohlenhydrats wurde nur Glucose ausgeschieden. Stärke und Rohrzucker wurden zu 70%, Fructose zu 40% ausgenutzt. Die Fähigkeit der Gewebe zur Ausnutzung des Zuckers ist abhängig von der Menge des zugeführten Kohlenhydrats. Die in Caseinogen vorhandenen Aminosäuren werden besser ausgenutzt als Stärke. Die Absorption von Extraktivstoffen vom Verdauungskanal aus steigerte die Zuckerausscheidung nicht. Alkoholmengen werden ohne Zuckerausscheidung im Harn umgesetzt. — Bei anderen Fällen bestand eine deutliche Hyperglykämie, der Gehalt an Glucose im Blute überstieg 0,4%; beim Hunger verringerte sich dieser Gehalt, wenn die Ausscheidung von Zucker im Harn aufhörte²⁾.

Die Todesfälle bei Diabetes zeigten im Kriege eine Verminderung trotz der wenig entsprechenden Ernährung. Doch waren Kargheit an Eiweiß und knappes Maß der Gesamtkost in der Kriegsernährung als zweckmäßig erkannte Faktoren³⁾.

Bei Joghurtkuren wurde in einzelnen Fällen der in der Joghurtmilch vorhandene Milchzucker gut assimiliert, überhaupt eine größere Kohlenhydrattoleranz erreicht, in der Mehrzahl der Fälle jedoch nicht⁴⁾.

Beschreibung einer Therapie des Diabetes mit starker Einschränkung der gesamten Nahrungszufuhr und dauernder Gleichhaltung des Nahrungseiweißes. In schweren Fällen wurden 80 g Eiweiß, 8—10 g Fett mit 140 g Kohlenhydrat zu Beginn der Behandlung gegeben und die Kohlenhydratgabe so lange herabgesetzt, bis der Harn zuckerfrei wird. Gleichzeitig mit dem Zucker im Harn schwinden die Acetonekörper⁵⁾. Haferextrakte und Hefepreßsäfte sind spezifisch antidiabetische Stoffe. Versuche mit innerlicher Darreichung von Haferschleim haben gezeigt, daß bei gleichgroßer Zulage von Kohlenhydrat die Zuckerausscheidung beträchtlich herabging⁶⁾.

Eine günstige Beeinflussung des Diabetes durch Behandlung mittels Diabetylin (eine mit Trypsinen angereicherte Hefe, welche die Glykolyse fördern soll) konnte nicht festgestellt werden⁷⁾. Röntgenbestrahlung der Bauchorgane führte bei Diabetikern in der Mehrzahl der Fälle zu keinem Erfolg⁸⁾. Es gelingt anscheinend, durch Röntgenbestrahlung der Nebennieren bei Diabetikern den Blutzucker zeitweise herabzusetzen, den Harnzucker zu vermindern und auch zeitweise zum Verschwinden zu bringen⁹⁾.

Diabetes innocuus ist die Bezeichnung für eine unschädliche Form der Zuckerausscheidung, welche wahrscheinlich als ein suprarenaler Diabetes zu deuten ist. Zuckerausscheidung gering, Blutzucker normal, Kohlenhydratzufuhr nicht schädlich¹⁰⁾.

Beschreibung zweier mit Glucosurie verbundener, Diabetes vortäuschender Malariafälle¹¹⁾.

Glykolyse (Bd. VIII, S. 145). Die Glykogenbildung stellt eine notwendige Vorbedingung der Zuckerverwertung und ihre Störung eine wesentliche Ursache des Diabetes, dar. Bei Diabetes müssen demnach die Glykogenbildung fördernden Substanzen verabreicht werden. — Muskel- und Pankreasextrakt vermochten bei 37—38° weder einzeln, noch in Mischung Glucose abzubauen. Das Verschwinden von Glucose ließ sich stets auf die Tätigkeit von Bakterien zurückführen, wobei Milchsäure und Essigsäure entstanden. Die Bildung dieser Säuren ist der

¹⁾ H. Elias u. R. Singer, Wiener klin. Wochenschr. **32**, 503—504 [1916]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 294.

²⁾ John Mellanby u. Charles R. Box, Biochem. Journ. **13**, 65—76 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 293.

³⁾ Georg Rosenfeld, Centralbl. f. inn. Med. **40**, 249—253 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 82.

⁴⁾ G. Klemperer, Berliner klin. Wochenschr. **55**, 523—524 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 212.

⁵⁾ R. L. Fenlon, Amer. Journ. of the med. sciences **161**, 193—303 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1252.

⁶⁾ H. Boruttau, Biochem. Zeitschr. **88**, 420—431 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 467.

⁷⁾ Lenné, Dtsch. med. Wochenschr. **44**, 39—40 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 364.

⁸⁾ H. Salomon, Therap. Monatshefte **32**, 356—359 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1067.

⁹⁾ Kurt Dresel, Dtsch. med. Wochenschr. **46**, 1240—1241 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 157.

¹⁰⁾ Georg Rosenfeld, Berliner klin. Wochenschr. **53**, 1093—1095 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 942.

¹¹⁾ Aldo Castellani u. J. Graham Willmore, Brit. med. Journ. **1921**, II, 286; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1257.

Grund, warum Zusatz von Glucose die weitgehende Fäulnis von Pankreasextrakten verhindert. — Glykogen ist kein bloßes Reservematerial. Auch das hungernde Tier zeigt eine deutliche Bildung von Glykogen in der Leber¹⁾. Die aseptische Autolyse der Muskeln von Kaninchen in Ringerlösung unter Zusatz von Glucose ergab den Beweis, daß die Muskulatur allein, ohne Zusatz von Pankreas oder Leberpulver, Glucose in erheblichem Umfang zerstört. Die Gegenwart von Salzen fördert die Glykolyse, Zusatz von NaHCO_3 bis zur schwach alkalischen Reaktion wirkt ebenfalls günstig. Die Verminderung der zugesetzten Zuckermenge kann bis zu 50% innerhalb 14 Stunden, nach 24 Stunden sogar 85% betragen²⁾.

Lesser³⁾ bestimmte die diastatische Wirksamkeit von Froschorganen, die von pankreasdiabetischen Tieren stammten. In lebenden Tieren und im herausgeschnittenen Organ findet sich eine verstärkte Hydrolyse des Leberglykogens. — Die Fähigkeit der Muskeln zur Glykolyse ändert sich nicht.

Am überlebenden Froschrückenmark wurden glykolytische Fähigkeiten festgestellt. Das Rückenmark innerhalb seiner Gefäßhaut zeigt minimalen Zuckerverbrauch; nach Entfernung der Gefäßhaut beträgt er in einer 0,2% Zucker enthaltenden Lösung im Mittel 4 mg, in einer 0,5proz. Zuckerlösung 5 mg pro 1 g und 24 Stunden. SO_2 -Mangel, Urethan, Alkohol und Calciumsalze vermindern den Zuckerverbrauch. Bei Fehlen des Chlornatriums ist die Glykolyse minimal. Elektrische Reizung steigert den Zuckerverbrauch außerordentlich. — Zu Brei zerriebene Rückenmarksubstanz zeigt um 50% höhere Glykolyse als intaktes Organ. Die Glykolyse ist an die lebende Zellsubstanz gebunden. Der Zuckerverbrauch des Rückenmarkbreies wird durch elektrische Reizung nicht gesteigert. Die Tätigkeit der nervösen Zentralorgane ist in gleicher Weise von Zucker abhängig wie die Muskeltätigkeit. Der verschwindende Zucker verfällt wahrscheinlich in letzter Linie der Oxydation. Doch zeigen Oxydationsvorgänge und Zuckerverbrauch kein identisches Verhalten. Der Sauerstoffverbrauch des intakten Organs wird durch den Einfluß des Alkohols offenbar stufenweise abgebaut, die Oxydation greift in einer späteren Phase ein. Die lähmende Wirkung der Narkose beeinflusst die Verbrennung sekundärer Stoffwechselprodukte. Der Alkohol würde die primäre Spaltung (Glykolyse) vermindern und den größeren Sauerstoffverbrauch bedingenden sekundären Oxydationen erhöhen⁴⁾.

Nicht geronnenes und defibriertes Blut hat dieselbe glykolytische Fähigkeit, die durch Zusatz von 1 : 1000 und mehr Kaliumoxalat herabgesetzt wird. Das glykolytische Vermögen wechselt beim einzelnen Tier und bei verschiedenen Tieren gleicher Spezies. Im Durchschnitt verschwindet über die Hälfte der Glucose außerhalb des Körpers bei 40° in 2½ Stunden. Die Glykolyse ist eine Funktion der Blutkörperchen. Der Zusatz von Glucose steigert die Glykolyse nicht, sondern setzt sie in höheren Konzentrationen herab. Der Ursprung der Glucose steht in keiner Beziehung zu der Glykolyse. Die durch Blutglykolyse zerstörte Menge ist nur ein kleiner Teil des im Körper verschwindenden Zuckers, es steht daher die Blutglykolyse nicht in wichtigen Beziehungen zum Kohlenhydratstoffwechsel⁵⁾. Das normale Kaninchenblutserum, das mit Glucose, Fructose und Galaktose vermischt wurde, veränderte diese Monosaccharide nicht. Ebenso trat keine Änderung ein, wenn den Tieren Glucose, Fructose und Galaktose injiziert wurde und das Verhalten des aus diesem Blute gewonnenen Serums gegenüber den drei Monosacchariden untersucht wurde⁶⁾. Im Diabetikerblute ist die glykolytische Kraft nicht herabgesetzt; dies zeigt ein exaktes Verfahren der Zuckerbestimmung, das, wie Bangs Mikromethode, auf dem Verbrauch von Jod durch Kupferoxydul beruht; dieses wird aber nicht in Lösung, sondern nur suspendiert gehalten, wodurch der Einfluß der Luft wegfällt⁷⁾. Beim normalen Blut tragen sowohl die roten wie die weißen Blutkörperchen zur Glykolyse bei. Die weißen Zellen sind im Verhältnis 1 : 200 und 1 : 1000 aktiver. Im leukämischen Blut ist

¹⁾ Cesare Paderi, Arch. di Farmacol. speriment. **16**, 54—96 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1316.

²⁾ Alfred Gigon u. Max Massini, Biochem. Zeitschr. **55**, 189—194 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1600.

³⁾ E. J. Lesser, Biochem. Zeitschr. **103**, 1 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 108.

⁴⁾ Elsa Hirschberg u. Hans Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **100**, 185—202 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 120.

⁵⁾ J. J. R. Macleod u. A. M. Wedd, Journ. of Biolog. Chem. **15**, 497—514 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1810.

⁶⁾ Emil Abderhalden u. E. Bassani, Zeitschr. f. physiol. Chemie **90**, 369—387 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2114.

⁷⁾ Hugh Maclean, Journ. of Physiol. **50**, 168—182 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 162.

die Glykolyse deshalb stärker. Die weißen Blutkörper haben auch absolut einen größeren Einfluß als die in großer Zahl vorhandenen Erythrocyten¹⁾. Zu normalem Blut zugesetzte Glucose nimmt nach kurzer Zeit merkbar ab, jedoch ist diese Abnahme nicht nur auf einfache Zersetzung zurückzuführen, sondern auch auf eine mögliche molekulare Umlagerung²⁾. Kreist glucosesehaltiges Blut im überlebenden Hundedarm, so geht der Glucosegehalt zurück; die glycolytische Wirkung des Blutes macht sich noch viel stärker bemerkbar als in der überlebenden Pankreasdrüse. Eine Kondensation konnte nicht festgestellt werden, dagegen eine Glucosebindung, wenn das Blut nach dem Durchgang durch den Darm mit Glucose versetzt wird³⁾. Läßt man glucosesehaltiges Blut im Leber-Milz-Nierenmuskel kreisen, so nimmt die Glucose stets ab. Die exstirpierte Leber enthält nach der Durchblutung mehr Glucose, welcher Vorgang hauptsächlich auf Metabolismus von Aminosäuren zurückzuführen ist. Das glykolytische Vermögen wächst mit der Dauer des Aufenthaltes im Thermostaten⁴⁾. Die Spaltung des Zuckers wird durch zwei verschiedene Fermente bewirkt; einmal wird der vorhandene Zucker gespalten, dann unabhängig davon aus einem im Serum vorhandenen Stoff ein reduzierender Körper gebildet, während die Fermente sich nachweisbar in den Blutkörperchen befinden⁵⁾.

Bei Verwendung einer Nährlösung, deren Reaktion der Körperflüssigkeit entspricht, ist der Zuckerverbrauch des isolierten Kaninchenherzens etwa 2,8 g Glucose pro g Herz und Stunde. Ist jedoch die Wasserstoffionenkonzentration der Durchspülungsflüssigkeit geringer, so sinkt die zuckerzerstörende Fähigkeit des isoliert tätigen Herzmuskels bedeutend, auf etwa 1,2 mg pro g Herz und Stunde. Man ist hier einem der wichtigen Faktoren für den niedrigen Zuckerverbrauch bei gewissen Diabetesarten experimentell nähergekommen⁶⁾.

Im Pankreas sind zwei Katalysatoren enthalten, die sich ineinander überführen lassen; der eine, „Metabolin“ genannt, beschleunigt die alkoholische Gärung, der andere, „Antibolin“ genannt, verlangsamt. — Auf Grund von Versuchen wird angenommen, daß der Zucker im tierischen Organismus im allgemeinen nur dann verbrannt werden kann, wenn er zuvor gespalten wurde. Die intermediäre Zersetzung wird je nach Erfordernis beschleunigt oder verzögert durch die vom Pankreas sezernierten und in Umlauf gesetzten Stoffe Metabolin und Antibolin. Wird ersteres nicht genügend gebildet, so sinkt die intermediäre Zersetzung des Zuckers und ein Teil desselben wird unverändert ausgeschieden⁷⁾. Kreist Glucose mit Blut in der Pankreasdrüse, so wird Glucose verzehrt. Die glykolytische Kraft ist so stark, daß schon in wenigen Stunden eine erhebliche Glucoseabnahme zu bemerken ist. Blut, welches die Pankreasdrüse durchströmt hat, beladet sich mit glykolytischer Kraft, so daß es später zugesetzte Glucose zersetzt⁸⁾. Die innere Sekretion des Pankreas wirkt größtenteils dadurch, daß sie den Zuckerabbau in den Geweben und im Blute steigert⁹⁾.

Nicht Vandeput, sondern Kumagai¹⁰⁾ war es, der in einem Referat der Arbeit von Vandeput die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion berechnet und erkannt hat, daß die Glykolyse wie eine einfache chemische Reaktion erster Ordnung verläuft. Die Angabe von R. O. Herzog (Oppenheimer, Fermente, 4. Aufl., 2. Bd.) ist in diesem Sinne zu berichtigen¹¹⁾.

Beim Abbau der Glucose im Körper wird Glycerinaldehyd nicht oder doch nur als unwesentliches Nebenprodukt gebildet⁶⁾. Die Angaben, daß Brenztraubensäure ihre glucogene-

¹⁾ Hugh Maclean u. Henry Bright Weir, *Biochem. Journ.* **9**, 412—419 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1916**, II, 232.

²⁾ Ugo Lombroso, *Atti della R. Accad. dei Lincei*, Roma [5] **25**, I, 736—741 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, II, 561.

³⁾ U. Lombroso, *Atti della R. Accad. dei Lincei*, Roma [5] **25**, II, 41—46 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, II, 727.

⁴⁾ Ugo Lombroso, *Atti della R. Accad. dei Lincei*, Roma [5] **25**, II, 115—120 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 327.

⁵⁾ J. W. Koning, *Nederl. Tijdschr. v. Geneesk.* **65**, II, 19; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 680.

⁶⁾ P. Rona u. G. G. Wilenko, *Biochem. Zeitschr.* **59**, 173—182 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 800.

⁷⁾ E. Vahlen, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **90**, 158—197 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 1841.

⁸⁾ Ugo Lombroso, *Atti della R. Accad. dei Lincei*, Roma [5] **25**, I, 802—806 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, II, 561.

⁹⁾ Leon Asher, *Zeitschr. f. Biolog.* **68**, 395—418 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, I, 120.

¹⁰⁾ T. Kumagai, *Biochem. Zeitschr.* **57**, 380—413 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 161—162.

¹¹⁾ W. D. Sansum u. R. T. Woodyatt, *Journ. of Biolog. Chem.* **24**, 343—346 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 27.

tischen Eigenschaften deshalb besitzt, weil bei ihrem intermediären Stoffwechsel Acetaldehyd und Milchsäure entstehen, werden gegenüber P. Mayer¹⁾ aufrecht gehalten²⁾.

Glucose ist auf die Milchsäurebildung im Blute am wirksamsten von den Hexosen³⁾. Nach temporärer Abbindung der Vena portae und der Arteria hepatica bei Hunden war der Gehalt des der Vena cava entströmenden Blutes an Zucker und Milchsäure höher als unter normalen Bedingungen⁴⁾.

Ein Zusatz von Traubenzucker zum Eiweiß bewirkte ein Ansteigen des Milchsäuregehaltes nur im Eierklar, nicht dagegen im Dotter, dessen Milchsäuregehalt stets gleich blieb⁵⁾. Der Milchsäuregehalt des Eierklars bleibt bei Zusatz von Glucose konstant⁶⁾. Kaninchen, die durch Eintauchen in kaltes Wasser abgekühlt werden, scheiden Milchsäure aus. Genügende Erholungspause (2 Tage) vorausgesetzt, scheidet ein Kaninchen auch bei wiederholter Abkühlung immer wieder Milchsäure aus. Es scheint also, als ob immer nur ein gewisser begrenzter Vorrat an Milchsäurevorstufen vorhanden ist, der erst nach gewisser Zeit wieder ergänzt wird. Milchsäureausscheidung tritt bei hochgradiger Zuckerverarmung nicht ein. Zuckerüberschwemmung kann auch ohne Abkühlung zur Milchsäureausscheidung führen. Die Annahme einer Abhängigkeit der Milchsäureausscheidung vom Kohlenhydratvorrat des Tieres scheint berechtigt zu sein⁷⁾. Im Harn mittelgroßer mit Grünfütter ernährter, mit P-Dosen von 0,005 bis 0,020 g vergifteter Kaninchen wurde jede Vermehrung der Milchsäure vermißt. Dagegen trat solche ein, wenn der Organismus der Tiere durch tägliche Infusion einer Lösung von 30 g Glucose in 100 ccm Wasser mit Zucker überschwemmt wurde. Der Verlauf der Ausscheidung erweckt den Eindruck, als ob der Zucker nicht unmittelbar in Milchsäure übergehe, sondern auf dem Umwege über wechselnd verlaufende intermediäre Umsetzungen, wobei an das Lactacidogen Emdbdens zu denken wäre. Es bestand kein Zusammenhang zwischen der Lactacidurie und der alimentären Glucosurie. — Die Vermehrung der Milchsäure nach Beibringung von Hexosephosphorsäure war nicht größer als dem Glucosegehalt der Verbindung entsprach⁸⁾.

Das günstigste Milieu für die Bildung von Milchsäure im Frostmuskelbrei in 2—3 Stunden ist eine Lösung von Na_2HPO_4 , die 1,45% H_3PO_4 enthält. Der Verlauf der Milchsäurebildung differierte in charakteristischer Weise bei verschiedenen Temperaturen. Die im Muskelbrei unter den optimalen Bedingungen gebildete Milchsäure übertrifft meist den ursprünglich vorhandenen Glykogengehalt. Bei Winterfröschen, die mehrere Tage bei 22—27° gehalten waren, übertreffen die erreichten Milchsäurewerte den Glykogen- und Lactacidogengehalt zusammengenommen so beträchtlich, daß neben diesen beiden Milchsäure liefernden Substanzen des Muskels noch andere unbekannte Kohlenhydrate als Quelle für die Milchsäurebildung in Betracht kommen. Von den dem Muskelbrei bis 45% zugesetzten Kohlenhydraten erwiesen sich Glykogen, pflanzliche Stärke und Hexosephosphat als starke Milchsäurebildner, während aus Maltose, Glucose und Fructose keine oder fast keine Milchsäure entstand. Ausgesprochene Winterfrösche, die aus zugesetztem Glykogen keine oder wenig Milchsäure bilden, gewinnen diese, bei Frühjahrs- und Sommerfröschen in starkem Maße vorhandene, Fähigkeit zurück, wenn man sie mehrere Tage einer Brutschranktemperatur von 22—27° ausgesetzt hat. Zugewetztes Glykogen kann vom Muskelbrei nur in Phosphat-, nicht in Bicarbonatlösung, zu Milchsäure abgebaut werden, was einen weiteren Beweis für die aktive Beteiligung des Phosphats beim Kohlenhydratabbau im Muskel darstellt. Die Angabe Meyerhofs, daß Cyankalium die Milchsäurebildung aus Glykogen hemmt, konnte nicht bestätigt werden⁹⁾.

Subcutane Injektion von Hydrazin hatte bei fastenden Hunden eine um die 36. Stunde nach der Injektion einsetzende und bis zur 46. Stunde anhaltende Steigerung des respiratorischen Quotienten zur Folge; ein Beweis dafür, daß während dieser Periode eine gesteigerte

¹⁾ P. Mayer, *Biochem. Zeitschr.* **55**, 1 [1913].

²⁾ A. J. Ringer, *Journ. of Biolog. Chem.* **17**, 281—285 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 1683.

³⁾ W. Griesbach u. S. Oppenheimer, *Biochem. Zeitschr.* **55**, 323—334 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1913**, II, 1603.

⁴⁾ J. J. R. Macleod u. A. M. Wedd, *Journ. of Biolog. Chem.* **18**, 447—452 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 1166.

⁵⁾ Masaji Tomita, *Biochem. Zeitschr.* **116**, 15 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 364.

⁶⁾ Masaji Tomita, *Biochem. Zeitschr.* **116**, 28 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 364.

⁷⁾ Otto von Fürth, *Biochem. Zeitschr.* **64**, 156—171 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 419.

⁸⁾ Otto von Fürth, *Biochem. Zeitschr.* **64**, 131—155 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 419.

⁹⁾ Fritz Laquer, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **116**, 169—222 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1922**, I, 8—9.

Verbrennung von Kohlendhydraten erfolgt. Dadurch ist die Verminderung des Blutzuckers und das Verschwinden des Glykogens aus Leber und Muskeln erklärt¹⁾.

Weiteres Verhalten im Tierkörper (Bd. VIII, S. 147). Die unangenehmen Gerüche, die bei der Behandlung von Wunden mit Zucker während der heißen Jahreszeit auftreten, können durch Beimengung von 3—5% Salicylsäure zu dem Zuckerpulver behoben werden²⁾. Bei äußerer Anwendung konzentrierter Zuckerlösungen auf Wunden handelt es sich bei kleiner Menge um Anregung der verschiedenen Sekretionen, bei großer um Behinderung. Nach einem kurzdauernden Flüssigkeitserguß aus den Wundgeweben vermindert sich die eitrige Sekretion stark, bis zum völligen Verschwinden, was auf örtliche Gefäßverengung zurückzuführen ist. Zugleich vermindern sich auch die Keime des Eiterherdes bis zum Verschwinden. Die gefäßverengende Wirkung arbeitet mit der antiseptischen zusammen³⁾. Die blutungshemmende Wirkung der Zucker bei direkter Anwendung auf die Wunden tritt ein bei Anwesenheit glatter Muskelfasern, bleibt aus, wo solche Fasern fehlen⁴⁾.

Die Gewichtsveränderungen des Froschgastrocnemius nach einstündigem Verweilen der Muskeln in Reihen verschieden konz. Lösungen von Glucose hat Körösy⁵⁾ untersucht. — Ernährungsstudien über das Wachstum von Froschlarven (*Rana pipiens*)⁶⁾. Zugabe von Handelsglucose zu der Nahrung weißer Ratten während der Dauer von 6 Monaten ergab weder einen günstigen noch ungünstigen Einfluß⁷⁾. Entgegen der Annahme, daß bei der hämostatischen Wirkung der Zucker eine Beschleunigung der Gerinnung beteiligt sei, ergab sich nach Einführung starker Gaben bei Hunden eine etwas verzögerte Gerinnung des Blutes. Als Ursache jener Wirkung verbleibt also bisher nur die Gefäßverengung⁸⁾.

Nach Eingabe von 150 g Glucose an einem Tage an eine Versuchsperson war eine erhebliche Steigerung des Ameisensäuregehaltes im Harn nicht nachzuweisen⁹⁾. Die Assimilationsgrenze für Traubenzucker sinkt mäßig, wenn auch nur $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ des Pankreas entfernt werden, aber die ausgeschiedenen Traubenzuckermengen sind sehr klein. Die einzelnen Teile des Pankreas sind funktionell gleichmäßig¹⁰⁾. Die Toleranzgrenze für Traubenzucker wurde im Kindesalter durchschnittlich etwa > 12 g pro kg Körpergewicht gefunden¹¹⁾.

Der Nährwert der käuflichen Glucose wurde an phlorrhizinisierten Hunden ermittelt. 75% der per os oder subcutan verabfolgten Glucose erscheinen im Harn wieder, ein Teil wird anscheinend im Körper zurückgehalten oder verbrannt¹²⁾. Die Einwendungen gegen den Wert des Stärkezuckers als Nahrungsmittel sind nicht stichhaltig, sein Nährwert ist derselbe wie der des Zuckers, sein kalorischer Wert höher als der des Rohrzuckers¹³⁾.

In der Nahrung spielt beim Zucker die chemische Natur und Zusammensetzung eine wesentliche Rolle¹⁴⁾. Die Handelsglucose enthält neben Maltose und Glucose auch noch einen dritten Stoff, der durch Hefe, nicht aber durch Enzyme, enthalten im Pankreas und in der Taka-diastase in der Wärme vergärbbar ist und der sich bei der unvollständigen Hydrolyse des Stärke-

¹⁾ Frank P. Underhill u. John R. Murlin, Journ. of Biolog. Chem. **22**, 499—504 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 24.

²⁾ Otto v. Herff, Münch. med. Wochenschr. **63**, 515—516 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 948.

³⁾ Domenico Liotta, Arch. d. Farmacol. speriment. **23**, 236—244 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 122.

⁴⁾ Camillo Barba Morrihy, Arch. d. Farmacol. speriment. **24**, 129—149 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 392.

⁵⁾ K. v. Körösy, Zeitschr. f. physiol. Chemie **93**, 154—174 [1914].

⁶⁾ A. D. Emmett u. Floyd P. Allen, Journ. of Biolog. Chem. **38**, 325 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 645.

⁷⁾ A. J. Carlson, L. Hektoen u. E. R. Le Count, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 930—936 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 838.

⁸⁾ Ubaldo Sammartino, Arch. di Farmacol. speriment. **22**, 39—48 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 499.

⁹⁾ W. Autenrieth, Münch. med. Wochenschr. **66**, 862 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 840; Archiv d. Pharm. **258**, 15 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 112.

¹⁰⁾ F. M. Allen, Amer. Journ. of the med. sciences **160**, 781 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 76.

¹¹⁾ W. Kahn, Jahresber. f. Kinderheilk. **94**, 15 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 121.

¹²⁾ W. D. Sansum u. R. T. Woodyatt, Journ. of Biolog. Chem. **24**, 23—29 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 799.

¹³⁾ Parow, Zeitschr. f. Spiritusindustrie **44**, 59 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 967.

¹⁴⁾ H. Bierry, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **82**, 124—127 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 105.

ausgangsmaterials bildet. Die Handelsglucose ist ein hochwertiges menschliches Nahrungsmittel¹⁾. Kritik der Arbeit von J. A. Wesener und G. L. Teller über Handelsglucose. Schlußfolgerungen über die Verdaulichkeit sind in jener Arbeit nur aus Vergärungsproben gezogen²⁾. Die Einwände von C. A. Browne werden punktweise zu widerlegen versucht³⁾.

Die relative Giftigkeit (Natriumbenzoat = 1) von Glucose gegenüber Fröschen ist 2,0, gegenüber Fischen 0,114. In dieser Konzentration lebten die Tiere nicht weniger als 5 Tage und nicht mehr als 7 Tage⁴⁾.

Der bei Hunden rectal eingeführte Traubenzucker wird von der Dickdarmschleimhaut resorbiert. Die Resorption erfolgt langsamer als vom Dünndarm aus⁵⁾. Die Ausnutzung parenteral eingeführter Glucose wird durch Injektion von Invertase wesentlich gesteigert⁶⁾. Auch bei Zusatz großer Mengen von Glucose hat die perorale Adrenalinzufuhr keine Wirkung auf den Sympathicus⁷⁾. An der Ansicht, daß die Resorption von Glucose vom Rectum aus nicht erwiesen sei, hält Verfasser fest (Antwort auf Dr. Reachs Bemerkungen, Skand. Arch. f. Physiol. **33**, 81 [1916]⁸⁾. Beim Kreisen von Glucose im Darmsegment von Hunden ist eine Glucoseabnahme bis zu 50% bemerkbar. Der Gehalt an Kohlenhydraten nimmt hierbei im Gewebe allgemein zu, doch nicht in dem Maße, wie Glucose verschwindet⁹⁾. Zuckerinfusionen sind berufen, die älteren Infusionen von physiologischer NaCl-Lösung zu verdrängen. Empfohlen wird eine Mischung von gleichen Teilen Ringerscher Lösung und 10 proz. Zuckertlösung¹⁰⁾. Eignet sich zur rectalen Ernährung in isotonischer Lösung 5,2—5,4%; in Gegenwart anderer Krystalloide ist deren Gesamtsumme auf Isotonie einzustellen, z. B. 27 g Glucose + 4,5 g NaCl auf 1 l Wasser. Glucose kommt auch bei der parenteralen Ernährung (subcutan oder intravenös) in Betracht¹⁰⁾. Einwirkung des Darmgewebes auf die darin kreisende Glucose¹¹⁾. Lösungen von d-Glucose im Gleichgewicht von α - und β -Form erleiden im Darm des lebenden Tieres Veränderungen, die sich durch schnelles Sinken der Drehwerte bis $< +19^\circ$ und noch weiter zu erkennen geben. — Nach Entfernung aus dem Darm ändert sich die Drehung langsamer nach oben bis zu einem Dauerwerte, der der spez. Drehung für Gleichgewicht von α - und β -Glucose entspricht¹²⁾.

Wirkt auf quergestreifte Muskeln nicht contracturerregend¹³⁾. Untersuchungen über den Einfluß des Traubenzuckers auf die Reizbarkeit, Leistungsfähigkeit und Ermüdbarkeit des motorischen Nerven und des Skelettmuskels¹⁴⁾.

Die Glucosemenge nimmt während der Bebrütung der Hühner ab. Im Dotter blieb die Traubenzuckermenge konstant¹⁵⁾.

Hamburger¹⁶⁾ wies nach, daß von allen untersuchten Hexosen und Pentosen einzig die Glucose völlig von der Niere zurückgehalten wird. Dies kann nicht auf der Form einer kleineren oder größeren Atomgruppe beruhen, sondern muß in der ganzen Molekularstruktur begründet sein.

¹⁾ J. A. Wesener u. G. L. Teller, Journ. of industr. a. engin. chem. **8**, 1009—1020 [1916]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 647.

²⁾ C. A. Browne, Journ. of industr. a. engin. chim. **9**, 810—812 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 965.

³⁾ J. A. Wesener u. G. L. Teller, Journ. of industr. a. engin. chem. **9**, 812—814 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 965.

⁴⁾ Alfred N. Cook u. Sylvanna Elliott, Journ. of industr. a. engin. chem. **8**, 503—504 [1916]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 558.

⁵⁾ Paul Hári u. Aladár v. Halász, Biochem. Zeitschr. **88**, 337—344 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 459.

⁶⁾ S. La Franca, Biochem. Zeitschr. **67**, 232—242 [1914];

⁷⁾ H. Beumer, Berliner klin. Wochenschr. **58**, 206—207; Chem. Centralbl. **1921**, I, 875.

⁸⁾ G. Bergmark, Skand. Arch. f. Physiol. **33**, 235—238 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 336.

⁹⁾ U. Lombroso, Atti della R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**, II, 390—395 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 425.

¹⁰⁾ Carl von Noorden, Therap. Monatshefte **34**, 1—4 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 579.

¹¹⁾ U. Lombroso, Arch. di Farmacol. sperim. **24**, 215—222 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 547.

¹²⁾ Jonas Arthur Hewitt u. John Pryde, Biochem. Journ. **14**, 395 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 565.

¹³⁾ G. Schwenker, Archiv f. d. ges. Physiol. **157**, 371—452 [1918]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 64.

¹⁴⁾ Robert Benda, Zeitschr. f. Biolog. **63**, 11—77 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 561.

¹⁵⁾ Masaji Tomita, Biochem. Zeitschr. **116**, 22 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 364.

¹⁶⁾ Hamburger, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wi-k-en Natk. Afd. **28**, 318 bis 326 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 513.

Salomon¹⁾ warnt vor einer Überwertung des Acidosis und kritikloser Anwendung der Kohlenhydratkuren¹⁾. Schützt gegen Skorbut weniger gut als Lactose, aber immerhin deutlich²⁾. Eine Entfärbung (Reduktion) des Methyleneblaus durch das Ferment des ausgewaschenen Pferdefleisches findet nicht statt in Gegenwart von Glucose statt Bernsteinsäure³⁾.

Erzeugt, in einer Menge von 10 g pro 1 kg Körpergewicht in 10proz. Lösung einer gefütterten Maus unter die Haut eingespritzt, eine Steigerung der Wärmeproduktion um 8,0 bis 13,2%. In einer Menge von 28—32 g pro 1 kg Körpergewicht hungernden Ratten injiziert, bewirkt er eine Steigerung von 28,0—29,9%. In letzteren Versuchen ist jedoch eine toxische Wirkung des Zuckers mitbeteiligt⁴⁾. Günstige Ergebnisse liefern bei der Heilung der Lungentuberkulose die subcutanen Zuckereinspritzungen. Sie hemmen die Bronchialsekretion, wirken auf alle Symptome der Tuberkulose ein, füllen das Gewebe um die Schädigung herum mit Blut und machen es für die Entwicklung des Kochschen Bacillus ungeeignet. Es kommt dabei auf die absolute Menge des injizierten Zuckers an. Die Behandlung schädigt weder die Niere, noch das Herz, noch die innere Sekretion. Eine Fieberwirkung konnte nicht festgestellt werden⁵⁾.

Wenn man Kaninchen, Hunden oder Menschen β -Oxybuttersäure in Form des Natriumsalzes injiziert, treten keine merklichen Mengen Diessigsäure im Harn auf; erzeugt man aber gleichzeitig eine Störung der Leberfunktion, beispielsweise durch Chloroformanästhesie, so kommt es zu einer deutlichen Acetonurie. — Eine solche läßt sich nun auch erzielen, wenn man gleichzeitig mit dem Oxybutyrat größere Mengen Glucose in die Vene fließen läßt, während Kochsalzlösung keine solche Wirkung hatte. Der Gehalt des Harnes an Acetonkörpern steht im Verhältnis zur Stärke der erzeugten Hyperglykämie. Ein Einfluß etwa durch die Glucose hervorgerufener Diurese konnte ausgeschaltet werden. — Auch bei durch Adrenalin hervorgerufener Glucosurie fanden sich ähnliche Verhältnisse⁶⁾.

Der Ablauf der entstehenden und wieder verschwindenden Hydrämie und der aus ihr hervorgehenden Diurese nach intravenöser Injektion von Glucose wurde mit Hilfe reihenweise angestellter Mikroanalysen nach J. Bang verfolgt, und zwar vergleichend an Kaninchen nach Rübenfütterung, nach einer Haferdurstkur und an gefütterten Katzen⁶⁾. — Die Injektion der körperwarmen 25proz. Traubenzucker-Ringerlösung erfolgte durch die Jugularis in 1—2 Minuten. — Die Zuckerbestimmung im Harn erfolgte polarimetrisch nach vorheriger Klärung durch Bleiacetat in essigsaurer Lösung, die Bestimmung des Chlors nach Volhard. Die Nahrung der Kaninchen bestand in Blättern, Kohlrüben, kleinen Mengen Hafer und großen Mengen Wasser, die der Durstkaninchen in ausschließlicher, etwa 14 Tage dauernder Haferkost. In dem der Carotis entnommenen Blut wurden bestimmt: der Blutzucker nach Bang, die Gesamttrockensubstanz, der Hämoglobingehalt, der Serumstickstoff und das Serumchlor. — Bei Betrachtung der Diureseschwankungen und der Veränderungen im Spiegelbilde der einzelnen Blutbestandteile ergeben sich die durch Glucoseinfusion hervorgerufenen osmotischen Veränderungen im Blut der drei Tiergruppen. Als unmittelbare Folge der Infusion ergibt sich eine momentane, sehr starke Blutverdünnung durch einen stickstoff- und salzarmen Wasserstrom aus den Geweben. — Bei den Rübenkaninchen gleicht sich diese bereits innerhalb der ersten 1½ Stunden durch Abstrom von Wasser durch die Nieren und Nachrücken von Kochsalz aus den Geweben ins Blut überschießend aus; es tritt eine merkliche Bluteindickung auf, während die Hyperglykämie noch eine beträchtliche Höhe aufweist. Gleichzeitig entsteht eine starke Diurese und Glucosurie, die eine weit über das injizierte Volumen hinaus gehende Flüssigkeitsmenge und ¼—⅓ des zugeführten Zuckers eliminiert. Dann beginnt eine zweite Phase der Hydrämie, in der allmählich ein stickstoffarmer, aber immer salzreicher werdender Wasserstrom aus den bereits weniger wasserreichen Geweben das Blut verdünnt, ein Vorgang, der zwischen der 4. und 6. Stunde nach der Infusion kulminiert und langsam wieder zurückgeht, um nach 24 Stunden die Norm wieder zu erreichen. Die Kurven des Hämoglobins, des Gesamtstickstoffs im Blut und im Serum laufen parallel, die Werte des Hämoglobins sinken nach der Glucoseinjektion

¹⁾ H. Salomon, Wiener klin. Wochenschr. **34**, 185 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 384.

²⁾ W. Pitz, Journ. of Biolog. Chem. **33**, 471—482 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 42.

³⁾ Thorsten Thunberg, Skand. Arch. f. Physiol. **35**, 163—195 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 784—786.

⁴⁾ Paul Hári, Biochem. Zeitschr. **53**, 116—139 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 701.

⁵⁾ Francesco Galea, Arch. di Farmacol. speriment. **26**, 88—96, 97—114, 129—138, 161—178, 193—210, 225—237 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 574.

⁶⁾ Léon Blum u. Nakano, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **82**, 1435 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 434.

auf $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$ ihres Anfangswertes. Alle Werte steigen innerhalb von $1\frac{1}{2}$ Stunden um einen mäßigen Betrag über die Norm und erfahren neuerdings eine länger dauernde Senkung, die innerhalb von 8 Stunden zurückgeht und im Laufe des nächsten Tages wieder die Norm erreicht ¹⁾.

Bei den Katzen beträgt der diuretische Koeffizient etwa 1,8, die ausgeschiedene Zuckermenge $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ der injizierten Menge ²⁾. Nach eingetretener Blutverdünnung durch die Zuckerinjektion entsteht eine teilweise Wiedereindickung des Blutes unter vermehrtem Eintritt von Chloriden im Blut, die sich unter stärkster Schrumpfung der Erythrocyten und dem Ausdruck stärkster Schädigung des Allgemeinbefindens ohne wesentliche Schwankungen über 24 Stunden erstreckt, während der Blutzuckerspiegel zu dieser Zeit noch die $1\frac{1}{2}$ -fache Höhe des Anfangswertes hat. — Der Blutzucker zeigte bei den verschiedenen Tieren ein rasches Absinken unter die Norm auf etwa $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Wertes, während nach den Bestimmungen des Gesamtstickstoffs, Hämoglobins oder des Gesamttrockengehaltes nur eine Verdünnung von ungefähr 3% bestand. Es ist also eine Hypoglykämie die letzte Folge der Traubenzuckerinjektion bei ausreichender osmotischer Regulation. — Zu ihrer Erklärung läßt sich am ehesten an eine durch Nierenreiz erzeugte überschießende sekretorische Blutzuckerelimination denken. — Bei der behinderten osmotischen Regulation der Katzen und Durstkaninchen bleibt der Blutzuckerspiegel sehr lange hoch (0,4—0,70%). — Man gelangt dadurch zu der Ansicht, daß auch eine osmotische Dysfunktion für die Pathogenese des Diabetes eine Rolle spielen kann, besonders im Hinblick auf die periodisch wiederkehrenden alimentären Hyperglykämien des täglichen Lebens ²⁾.

Durch Injektion von 10proz. steriler Traubenzuckerlösung erreicht man keine histologischen Veränderungen (nach einmaliger Injektion) ³⁾. Intravenöse Injektion hypertotonischer Glucoselösung wirkt beim Hunde stark diuretisch. Beim Menschen wirkt die Glucoselösung nicht diuretisch, da das Chlor viel fester in den Geweben haftet. Intravenöse Zufuhr von 7proz. Gummiarabicumlösung setzt beim Diabetiker die Zuckerausscheidung herab ⁴⁾. Nach intravenöser Injektion von kleinen Mengen Zucker nimmt der Eiweißgehalt der Lymphe zunächst ganz kurzdauernd zu, dann aber stark und fortschreitend ab. Deshalb ist in der Therapie das Tuberkulin, ein Lymphagogum, durch Zucker ersetzbar ⁵⁾.

Die Wirkung intravenöser Injektionen hypertotonischer Glucoselösungen (18% Glucose) auf die Blutzusammensetzung bei Hunden wurde von White und Erlanger studiert ⁶⁾. Nach intravenöser Zufuhr von 7 g Traubenzucker pro kg und Stunde nimmt das Blutvolumen der Kaninchen in $2\frac{1}{2}$ Stunden bis 24% ab. Es besteht auch eine starke Diurese ⁷⁾.

Die Ergebnisse von Untersuchungen über Plasmavolumen, Serumdichte, Zahl der roten Blutkörperchen und Prozent Hämoglobin im Blute bei Gesunden unter wechselnden Bedingungen und bei hydropischen Kranken vor und nach Injektion hypertotonischer Traubenzuckerlösungen in die Venen lassen auf einen Einstrom von Wasser ins Blut als osmotischen Effekt dieser Behandlung schließen. Die Wirkung auf Zusatz des Blutes war eine vorübergehende, der diuretische Effekt gering ⁸⁾.

Bis zum vierten Tage nach der Pankreasexstirpation bedingt die intravenöse Injektion von Traubenzucker am curaresierten Hunde eine Erhöhung des respiratorischen Quotienten; es wird also noch Zucker verbrannt. Später jedoch hört die Zuckerverbrennung vollständig auf. Der Sauerstoffverbrauch ist dabei mitunter erhöht bei konstantem, respiratorischem Quotienten ⁹⁾.

¹⁾ W. Lipschitz, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. **85**, 359—388 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 583.

²⁾ W. Lipschitz, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. **85**, 359—388 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 584.

³⁾ R. S. Cumingham, Amer. Journ. of Physiol. **53**, 488—494 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 303.

⁴⁾ K. Cori, Wiener klin. Wochenschr. **34**, 169 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 371.

⁵⁾ Robert Meyer-Bisch, Zeitschr. f. d. ges. experim. Med. **24**, 381—390 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1210.

⁶⁾ H. L. White u. Joseph Erlanger, Amer. Journ. of Physiol. **54**, 1—29 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 377.

⁷⁾ P. M. Mattill, Katherine Mayer u. L. W. Sauer, Journ. of pharmacol. a. exp. therapeut. **16**, 391—400 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 419.

⁸⁾ Max Bürger u. Erich Hagemann, Zeitschr. f. d. ges. experim. Med. **11**, 239—256 [1920]; Ausfuhr. Ref.: Ber. ges. Physiol. **6**, 77—78 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 875.

⁹⁾ F. Verzáru. A. v. Fejér, Biochem. Zeitschr. **53**, 140—167 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 701.

Die Abgabe von Kohlensäure wird durch intravenöse und durch rectale Glucosezufuhr gesteigert, wodurch zugleich die Resorption des auf diesem Wege zugeführten Zuckers einwandfrei erwiesen ist. — Rectal zugeführt verringert die Glucose, ebenso wie per os, bei Acetonurie die Acetonmenge, für intravenöse Zufuhr scheint dies auch zu gelten¹⁾.

Die Assimilation von intravenös zugeführter Glucose bei Kaninchen wird durch Sekretin nicht beeinflusst²⁾. Wird jungen Hunden Glucose injiziert, so kann nur die diastatische Wirkung des Serums mehr oder weniger gesteigert werden³⁾. In dem Blutsrum sind nach intravenöser Einspritzung von Rohrzucker Fermente („Stereokinasen“) vorhanden, die die Bildung von d-Galaktose und Lactose aus Rohrzucker, d-Glucose und d-Fructose bewirken. Außer dieser Stereokinase muß in dem Rohrzuckersrum noch ein Ferment („Galaktosidoglucose“ oder „Lactase“) vorhanden sein, das d-Galaktose und d-Glucose zur Lactose kuppelt. Bei einem Hunde erfolgte nach der Exstirpation des Pankreas und nachfolgender Injektion eines aktiven Rohrzuckerserums die Umwandlung von Glucose in Milhzucker⁴⁾.

Zuckerinjektionen bei kindlichen Atrophien zeigten gute Erfolge⁵⁾.

Verabreichung von Schilddrüsensubstanz ändert die Menge der nach intravenöser Injektion im Körper zurückbehaltenen Glucose nicht merklich gegenüber dem Verhalten bei normalen Tieren. Nach Entfernung der Schilddrüse vermindert sich die Menge der zurückbehaltenen Glucose und die Ausscheidung nimmt zu⁶⁾. Zur Erzielung der durch erhöhte Resorption bedingten Einwirkung von intravenös verabreichten hypertonen Lösungen auf entzündliche Prozesse hat sich die 50 proz. Glucoselösung den anderen hypertonen Lösungen überlegen gezeigt. Ebenso bewährten sich Glucoselösungen in der Wirkung auf endokrine Drüsen (Hyperthyreoidismus, Basedow)⁷⁾.

Gegen Knollenblätterpilzvergiftung empfiehlt Blank⁸⁾ eine intravenöse Infusion von 125 g Glucose, gelöst in 500 cem Ringerscher Lösung⁹⁾.

Intravenöse hypertone Zuckerinjektionen üben bei der Narkose eine günstige Wirkung aus⁹⁾. Lauber¹⁰⁾ berichtet über die Wirkung intravenöser, hypertoner Zuckerinjektionen bei exsudativen Augenerkrankungen, Pranter¹¹⁾ bei Syphilis.

Es besteht eine Beziehung zwischen Glykogenese und Ureogenese, denn: 1. die Fähigkeit der Glucose zur Erzeugung von Harnstoff ist ebenso deutlich, wenn man ihre Oxydation in Gegenwart der Muttersubstanz des Ammoniaks im Organismus, des Eiweißes selbst, bewirkt; 2. die Ausbeute an Harnstoff bei der Oxydation von mit Glucose versetztem Blut nimmt in gewissen Grenzen im Verhältnis zur anwesenden Glucose und zum verbrauchten Sauerstoff zu; 3. durch Mischen von 1 cem Glucoselösung, 5 cem Blut und 4 g KMnO_4 kann man eine Anreicherung an Harnstoff bis 40 g für 1 l Blut erreichen¹²⁾.

Ein durch Ausschaltung der Pankreassekretion stark heruntergekommener und abgemagerter Hund war nach Verfütterung größerer Mengen von Glucose dennoch imstande, Fett aus dem verabreichten Kohlenhydrat zu bilden¹³⁾.

Das Blut von pankreasfreien Hunden besitzt ein gewisses Synthetisierungsvermögen Glucose gegenüber. Je länger die Exstirpation des Pankreas vorüber ist, desto stärker geht die glykolytische Wirkung zurück. Der Glucoseverbrauch steigt im diabetischen Blut. Das Blut pankreasfreier Hunde ist sehr stark glykolytisch, so daß 10—15% der Glucose, welche nach

1) G. Bergmark, Skand. Archiv f. Physiol. **32**, 355—404 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 556.

2) O. Loeb u. H. Stadler, Archiv f. d. experim. Pathol. u. Pharmakol. **77**, 326—334 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1460.

3) T. Kumagai, Biochem. Zeitschr. **57**, 380—413 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 161—162.

4) F. Röhm ann, Biochem. Zeitschr. **72**, 26—100 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 256—258.

5) Eugenio dell' Orso, Arch. di Farmacol. sperim. **25**, 289—299, 321—329 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 852.

6) Marcel Labbé u. Georges Vitry, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **82**, 385—386 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 238.

7) Carl Stejskal, Wiener klin. Wochenschr. **34**, 343—344 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 888.

8) G. Blank, Münch. med. Wochenschr. **67**, 1032 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 755.

9) Alfred Exner, Wiener klin. Wochenschr. **34**, 35, 60 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 958.

10) Hans Lauber, Wiener klin. Wochenschr. **34**, 35—36 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 958.

11) Victor Pranter, Wiener klin. Wochenschr. **34**, 36 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 958.

12) R. Fosse, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **82**, 480—481 [1919]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **163**, 908—910; Chem. Centralbl. **1919**, III, 601.

13) Sergius Morgulis u. Joseph H. Pratt, Amer. Journ. of Physiol. **32**, 200—210 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1500.

dem Kreisen im Blute zurückgeblieben war, schon nach einstündigem Verweilen im Thermo-
staten zersetzt wurde¹⁾. Einwirkung des Pankreas auf die in ihm kreisende Glucose²⁾.

Entgegen früheren Feststellungen, wonach nur das überlebende Herz der Carni- und
Omnivoren imstande ist, bei seiner Tätigkeit Glucose zu verbrauchen, hatten Rohde, Neukirch
Rona, Mc Lean und Smedley einen Zuckerverbrauch des überlebenden Katzenherzens fest-
gestellt. Diese abweichenden Resultate sind darauf zurückzuführen, daß sich bei länger dauern-
den Versuchen glykolytische Fermente betätigen, deren Aktivität in keiner Beziehung zur
mechanischen Leistung des Herzens steht³⁾. Nach den Versuchen von Knowlton und Star-
ling⁴⁾ verliert der Herzmuskel beim Pankreasdiabetes die Fähigkeit, Glucose zu verbrauchen.
Durch Beobachtung des Zuckerverbrauchs normaler und pankreasloser Hunde nach Entfer-
nung der Unterleibsorgane (einschließlich der Leber) ließ sich nicht dartun, daß die Geschwin-
digkeit der Abnahme des Blutzuckers in irgendeiner Weise durch vorheriges Entfernen der
Bauchspeicheldrüse beeinflusst wird. Als durchschnittlicher Zuckerverbrauch ergab sich für
die normalen Tiere 1,63 mg pro Minute, für die diabetischen Tiere 1,86 mg. Der maximale
Verbrauch der nichtdiabetischen Hunde betrug 2,4 mg, der minimale 0,83 mg, bei den diabe-
tischen Tieren waren die entsprechenden Zahlen 3,7 und 0,50 mg. Die Annahme eines durch
die Bauchspeicheldrüse ausgeschiedenen Hormons scheint, wenigstens für den Zuckerverbrauch
in den Skelettmuskeln nicht notwendig zu sein⁵⁾.

Es wurde festgestellt, daß bei einfacher Thyreoidektomie der Zuckerverbrauch des Herzens
beim Kaninchen wesentlich herabgesetzt wird, und zwar im Winter mehr als im Sommer. Adre-
nalinzusatz steigert den Verbrauch. Die Lockesche Versuchsanordnung ist ohne Einfluß auf
den Glykogengehalt von Kaninchenherzen, auch die Thyreoidektomie ändert nichts daran.
Bei gleichzeitiger oder alleiniger Exstirpation der beiden äußeren Epithelkörperchen trat eine
merkliche Erhöhung des Kohlenhydratumsatzes ein⁶⁾. Werden isolierte Herzen normaler und
pankreasdiabetischer Katzen mit glucosehaltiger Ringerscher Lösung durchströmt, so ergibt
sich, daß 1. die Nichtverwertbarkeit der Glucose im durchströmten diabetischen Herzen kein
konstantes Phänomen ist und im engen Zusammenhang mit dem größeren Glykogengehalt
solcher Herzen steht. Es kann demnach höchstens eine Verminderung, keinesfalls aber eine
völlige Vernichtung der Zuckerverwertung im pankreasdiabetischen Herzen angenommen
werden. 2. Es scheint das überlebende Herz lieber sein Glykogen zu verwerten, als den zirkul-
lierenden Zucker. In physiologischen Verhältnissen besteht jedoch ein Gleichgewichtszustand
zwischen dem Glykogenauf- und -abbau und dem Zuckergehalt des durchströmenden
Blutes⁷⁾.

Wird Glucose zum zirkulierenden Blut eines überlebenden Herzlungenpräparates ge-
geben, so steigt der Respirationskoeffizient bis zu einem gewissen Maximum, welches gewöhn-
lich unter 0,9 liegt. Die Steigerung beruht wesentlich auf einer relativ größeren Zunahme der
CO₂-Bildung, wiewohl auch die Sauerstoffaufnahme vergrößert wird. Werden die Tiere vor der
Entnahme des Herzmuskelpräparates mit kohlenhydratreicher Nahrung gefüttert, so ist der
Respirationskoeffizient des Herzens oft größer (über 0,9) als er bei gewöhnlichem Herzen nach
Zugabe von Glucose zum Durchströmungsblut erscheint. Es wird berechnet, daß ungefähr $\frac{1}{3}$
des Energieverbrauches des überlebenden Herzens von den Kohlenhydraten geliefert wird.
Bei kohlenhydratarm ernährten Tieren kann aber dieser Anteil bedeutend geringer sein⁸⁾.
Isolierte Herzen von normalen und hydrazinisierten Kaninchen wurden mit glucosehaltiger
Lockescher Lösung durchströmt und es wurde das Verschwinden des Zuckers aus diesen
Lösungen stündlich ermittelt. Eindeutige Resultate hat die Untersuchung nicht ergeben⁹⁾.

¹⁾ U. Lombroso, Atti della R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**, II, 83—87 [1917]; Chem.
Centralbl. **1917**, I, 16.

²⁾ Camillo Artom, Arch. di Farmacol. speriment. **24**, 223—224 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**,
II, 548.

³⁾ M. Camis, Arch. di Farmacol. speriment. **15**, 224—232 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 523.

⁴⁾ Knowlton u. Starling, Journ. of Physiol. **45**, 146 [1912].

⁵⁾ J. J. R. Macleod u. R. G. Pearce, Centralbl. f. Physiol. **26**, 1311—1315 [1913]; Amer. Journ.
of Physiol. **32**, 184—199 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 599.

⁶⁾ P. C. Mc Lean, Centralbl. f. Physiol. **27**, 582 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1500.

⁷⁾ E. W. H. Cruikshank u. S. W. Patterson, Journ. of Physiol. **47**, 381—388 [1913];
Chem. Centralbl. **1914**, I, 1002.

⁸⁾ C. Lovatt Evans, Journ. of Physiol. **47**, 407—418 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1447.

⁹⁾ Frank P. Underhill u. A. L. Prince, Journ. of Biolog. Chem. **17**, 299—304 [1914]; Chem.
Centralbl. **1914**, I, 1683.

Werden Hundelebern mit defibriertem Hundeblut durchströmt, so hat Zusatz von Adrenalin auf die Zuckermobilisation in der überlebenden Hundeleber einen fördernden Einfluß; Zusatz von Pankreasextrakt war ohne Einfluß. Die Steigerung des Zuckergehaltes der Durchströmungsflüssigkeit nach Adrenalinzusatz blieb aus, wenn vorher Pankreasextrakt zugesetzt wurde¹⁾. Werden die Lebern von pankreaslosen Schildkröten mit Ringerscher Lösung durchströmt, so geben sie, im Gegensatz zu den Lebern normaler Tiere, auch nach einer Durchströmungszeit von 30—40 Minuten noch Zucker ab²⁾. Froschlebern wurden mit Ringerscher Lösung durchströmt, welchen verschiedene Substanzen (Adrenalin, NaCl, KCl, NH_4Cl , CaCl_2 , MgCl_2 , BaCl_2 , HCl, Na_2CO_3 , Äthyläther, Urethan, Morphin, Papaverin, Na-Salicylat, Wittesches Pepton, Pankreasextrakt, Pilocarpin, Atropin, Histamin, Coffein, Ergotoxin, Uranyl nitrat, K-Chromat, NaNO_2 , Amylnitrit, Brenztraubensäure, Glyoxylsäure, Acetessigsäure, Oxalessigsäure, Benzoylessigsäure, Milchsäure, Glykokoll, Alanin, Glycerin, Pituitrin) zugesetzt waren; eine ganze Anzahl der Substanzen veranlaßten die Leber zur Abgabe von Zucker³⁾. Beim normalen Warmblüter findet man nach rascher Tötung und sofortiger Entnahme der Organe in der Leber neben Glykogen eine verhältnismäßig große Menge anderer Kohlenhydrate (hauptsächlich Glucose), im Muskel nur eine geringe Menge⁴⁾.

Versuche konnten die Angaben von Fröhlich und Pollak⁵⁾, wonach im Winter eine Herabdrückung der Zuckerabgabe der Froschleber bei kontinuierlicher Durchströmung mit Ringerlösung auf 0 gelinge, nicht bestätigen⁶⁾.

Von den überlebenden Organen des Warmblüters ist nur die Leber imstande, Fructose in Glucose umzuwandeln, Blutkörperchen und Muskel dagegen nicht. Im Brei und in Extrakten anderer Organe sind stereokinetische Fermente nicht vorhanden. Es ist unwahrscheinlich, daß solche Fermente, deren Wirkung offenbar an eine gewisse Zellstruktur gebunden ist, auf immunisatorischem Wege in die Blutbahn hervorge lockt werden und im Serum eine stereokinetische Wirkung ausüben können⁷⁾.

Bei Beginn der Durchblutung des Splanchnicus- und Pfortadergefäßgebietes des Frosches nach der Methode von A. Fröhlich, gibt jede Leber Zucker ab, nach etwa 20 Minuten hört die Zuckerabgabe auf, sie setzt jedoch von neuem ein nach Zusatz folgender Substanzen: Adrenalin, Ketonsäuren, Nitrite. Unwirksam sind die an Warmblütern rectalglucosurisch wirkenden Substanzen: Morphin, HCN, Coffein, Äther, Curare, Pilocarpin, Atropin, Pituglandol, BaCl_2 , Speicheldiastase usw. — Die Adrenalinzuckerausschwemmung wird gehemmt durch die zweiwertigen Erdalkalimetalle Mg, Ca, Ba, durch NH_4Cl , H_2SO_4 und HCl, Pepton, Pankreasextrakt, Pituglandol, Äther, Ergotoxin⁸⁾.

Der Zuckergehalt des Kammerwassers beim Menschen stimmt mit dem, was bei Tieren experimentell festgestellt wurde, überein. In einem Fall von schwerem Diabetes mit Zuckerstar und Hyperglykämie zeigte sich der Zuckergehalt des Kammerwassers übereinstimmend mit dem Gesamtblut, zu 0,24%⁹⁾.

Bei alten nervösen Erschütterungen findet man die Zunahme des Zuckers in der Cerebrospinalflüssigkeit sehr häufig¹⁰⁾. Bei einem Teil der Kriegsneurosen wurde ein erhöhter Gehalt an Glucose in der Cerebrospinalflüssigkeit gefunden¹¹⁾. Bei Niereninsuffizienz und N-Reten-

1) Kurt Dresel u. Albrecht Peiper, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **16**, 327—335 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 944.

2) A. Fröhlich u. L. Pollak, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **77**, 299—303 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 996.

3) A. Fröhlich u. L. Pollak, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **77**, 265—298 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 996.

4) Henry Bierry u. Z. Gruzewska, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **82**, 859—862 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 762.

5) Fröhlich u. Pollak, Archiv f. exp. Pathol. u. Pharmak. **77**, 265 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 996.

6) E. J. Lesser, Biochem. Zeitschr. **102**, 294—303 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 784.

7) S. Isaac u. E. Adler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **115**, 105—129 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1439.

8) A. Fröhlich u. L. Pollak, Centralbl. f. Physiol. **26**, 1326—1327 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 600.

9) Fritz Ask, Biochem. Zeitschr. **59**, 35—62 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 797.

10) W. Mestrezat, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 505—507 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 252.

11) Mathieu-Pierre Weil, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 367—369 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 402.

tion nehmen die N-haltigen Endprodukte und der Zucker in der Spinalflüssigkeit zu. Die Konzentration des Zuckers in der Spinalflüssigkeit beträgt 57% von der des Blutes¹⁾. Kann im Stoffwechsel nervöser Zentralorgane (isolierte Froschrückenmarke) verwertet werden. Wird im Ruhestoffwechsel ungefähr im gleichen Umfange verwertet wie Fruchtzucker. Der Umsatz im Reizstoffwechsel ist fast doppelt so hoch. Glucose scheint weitaus die beste Eignung als Kraftquelle zu besitzen²⁾. Im Verlaufe der Encephalitis lethargica vermehrt sich der Zuckergehalt (0,7—0,78 im Liter) des Liquors³⁾. Bei Encephalitis lethargica hat der Glucosegehalt des Liquors für die Diagnose eine Bedeutung, dagegen nicht für die Prognose⁴⁾. In der Lumbalflüssigkeit von Menschen, die an epidemischer Encephalitis leiden, ist immer ein erhöhter Zuckergehalt zu finden, der diagnostisch und prognostisch wichtig ist⁵⁾. Die Glucose, die im Ruhestoffwechsel des isolierten Froschrückenmarkes ungefähr in gleichem Umfange umgesetzt wird, wie die Fructose, bewirkt in der Ruhe auch ungefähr die gleichen Fettersparnisse, im Reizstoffwechsel dagegen ist die Verwertbarkeit der Glucose und die durch ihr bewirkte Fettersparnis viel größer. Die Fettersparnis im Ruhestoffwechsel ist 40%, im Reizstoffwechsel 80% des ohne Zucker zu beobachtenden Fettumsatzes. Bei Zufuhr von Glucose wird der Erregungsumsatz vollständig von diesem bestritten; der sonst zu beobachtende Mehrverbrauch ohne Fettsubstanz fällt gänzlich fort⁶⁾.

Bei ausgehungerten und ausgetrockneten Cholerakranken wird die subcutane Infusion einer 5proz. und die intravenöse einer 10proz. Traubenzuckerlösung empfohlen, um das verlorene Wasser zu ersetzen⁷⁾.

An Hunden mit Gallenfistel ergab sich eine Vermehrung der Gallenmenge durch kleine Mengen, eine Verminderung durch große von subcutan injizierten Kohlenhydraten. Nach Glucose tritt das Maximum schon bei geringerer Menge ein als nach Rohrzucker⁸⁾. Bei syphilitischer Meningitis, bei der epidemischen Cerebrospinalmeningitis und bei den Epileptischen wird eine Erhöhung des Zuckergehaltes in der Cerebrospinalflüssigkeit beobachtet⁹⁾.

Hypertonische Mischungen von Glucose- und Gummiarabicumlösungen sind nicht kontraindiziert bei der Schockbehandlung mit gefährlichem Blutverlust¹⁰⁾. Bei einer Reihe von Herzkrankheiten wirken hochprozentige Traubenzuckerinfusionen günstig auf die subjektiven Beschwerden. — In manchen Fällen finden sich auch objektive Symptome einer Besserung der Herzkraft. — Irgendwelche nachteilige Schädigungen durch Traubenzuckerinfusionen wurden bisher nicht beobachtet¹¹⁾. Glucose hat sich bei Herzschwäche gut bewährt¹²⁾.

Die Glucoselösung kann bei hydropischen Herzkranken angewendet werden, wenn die Konzentration der Lösung 50% ist¹³⁾.

Verhalten im Pflanzenkörper (Bd. VIII, S. 150). Glucose wird von *Micrococcus spumaeformis* assimiliert¹⁴⁾. Der charakteristische Verlauf der Entwicklung und des Stoffwechsels des *Colibacillus* in glucosehaltiger Lösung findet sich bei anderen Bacillen unter diesen Bedingungen wieder; die Erscheinungen sind von der Art des Zuckers unabhängig¹⁵⁾. Aus Stuhl-

¹⁾ Victor C. Myers u. Morris S. Fine, Journ. of Biolog. Chem. **37**, 239—244 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 109.

²⁾ Elsa Hirschberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 248—254 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 293.

³⁾ Arnold Netter, Sigismond Block u. M. Dekeuwer, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **83**, 338—339 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 786.

⁴⁾ Arnold Netter, Cosmovici u. M. Dekeuwer, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **83**, 451 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 65.

⁵⁾ Bourges, Foerster u. Marcandier, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **83**, 914 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 266.

⁶⁾ Elsa Hirschberg u. Hans Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **105**, 1—19 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 446.

⁷⁾ Kausch, Münch. med. Wochenschr. **63**, 544—545 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1091.

⁸⁾ D. Lo Monaco, Arch. di Farmacol. speriment. **21**, 49—76 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 22.

⁹⁾ Matthieu-Pierre Weil, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 436—437 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 402.

¹⁰⁾ Joseph Erlanger u. Herbert S. Gasser, Amer. Journ. of Physiol. **50**, 149—156 [1919]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 265.

¹¹⁾ W. Pfalz, Dtsch. med. Wochenschr. **45**, 1181 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 45.

¹²⁾ G. Scott Mc Gregor, Brit. med. journ. **1921**, I, 128; Chem. Centralbl. **1921**, I, 640.

¹³⁾ R. Korbsch, Dtsch. med. Wochenschr. **47**, 332 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 58.

¹⁴⁾ Henri Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **160**, 151—152 [1915].

¹⁵⁾ A. Besson, A. Ranque u. Ch. Senez, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **82**, 107—109 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 104.

proben bei einer akuten Gastroenteritis-epidemie wurden Stämme von *Proteus vulgaris* isoliert, die auf Gelatine verschieden geformte Kolonien, auf Agar stets gleiche Kolonien bildeten und durch welche Glucose unter Bildung von Säure und Gas vergoren wurde¹⁾. Die Milzbrandbakterien (*Bacillus anthracis*) zersetzen Zucker ganz ähnlich wie die Bakterien der Subtilisgruppe, doch häuft sich das 2—3-Butylenglykol in den Kulturen nicht auf, sondern spaltet *Bacillus anthracis* sogleich Milchsäure ab, ohne daß man das entstehende Butylenglykol selbst nachweisen kann²⁾.

Streptococcus non haemolyticus und *Streptococcus haemolyticus* geben beide bei 37° nach 10—18 Stunden in Glucosepepton eine ausgedehnte Kultur, dagegen nicht nach 18, 24 Stunden und länger in Glucosepepton mit Galle. Der Enterokokkus bildet nach 18—24 Stunden konstant eine Kultur, die beide Nährböden stark und gleichförmig trübt³⁾. Die Aussaat in glucosehaltiges Peptonwasser mit alkalischem Eiereiweiß ist das beste Verfahren zum schnellen und sicheren Nachweis des Streptokokkus in den Kriegswunden mit verschiedenartiger Mikrobenflora⁴⁾. Enterokokkuskultur trübt Glucosepepton mit Galle nach 12, in der Regel nach 18 Stunden gleichmäßig; liegt *Streptococcus pyogenes* vor, so bleibt eine Kultur nach 18, 24 Stunden und darüber aus⁵⁾. Zusatz von Glucose zum Nährboden begünstigt die Ausbildung der Bakterienkapsel⁶⁾.

Alle aus Bier bei niedriger Temperatur isolierten Bakterien führten Glucose schnell in Glucensäure über, während bei hoher Temperatur isolierte Bakterien wirkungslos blieben. Der Unterschied war besonders auffallend bei Kulturen auf Hefeplatten mit 2% Glucose⁷⁾. Bakteriologische Typhusdiagnose durch Blutzüchtung in mit Pepton und Glucose versetzter Galle⁸⁾. Bouillon, deren Zucker durch Hefe vergoren war, liefert mit verschiedenen Diphtheriestämmen gutes Toxin. Zusatz von Glucose hat starken Einfluß, der mit der Konzentration und der Zeit des Zusatzes wechselt. Bei 5 $\frac{0}{100}$ wird der Giftwert des Toxins stark erhöht. Zusatz von 1 $\frac{0}{100}$ vor der Sterilisation wirkt ungünstig, nach der Sterilisation günstig auf die Toxinbildung. Das gleiche ist der Fall bei Fructose⁹⁾. — Das Wachstum des Tuberkelbacillus, Typus humanus, ist am üppigsten bei Zusatz von Glucose, weniger stark bei Milchzucker, am wenigsten bei Fructose und Maltose¹⁰⁾.

Schon sehr kleine Mengen von Glucose steigern die bakterielle Harnstoffzersetzung in außerordentlichem Grade. Es handelt sich ausschließlich um einen Einfluß auf die Bildung des Ferments. Die Empfänglichkeit der Diabetiker für Infektionen wird dadurch neu beleuchtet¹¹⁾.

Eine Steigerung der Bildung von Harnstoff spaltendem Ferment durch Bakterien erfolgt durch so geringe Mengen Glucose, daß ihre Funktion dahin gedeutet werden kann, daß sie als Baustein für die Bildung einer schon in kleinster Menge gewaltige Wirkungen entfaltenden Substanz dienen¹²⁾.

Dient als Kohlenstoffquelle für *Aspergillus niger* zur Stärkebildung¹³⁾. Der Aufbau der durch die Schimmelpilze (*Aspergillus* und *Penicillium*arten) in geeigneten Nährlösungen (sterilisierte Zuckerlösungen mit NH_4 -Salzen der Mineralsäuren, 0,2% MgSO_4 und K_2HPO_4) gebil-

¹⁾ Aimé Horowitz, *Annales de l'Inst. Pasteur* **30**, 307—318 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 24.

²⁾ Lemoigne, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **82**, 984—986 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1919**, II, 1018.

³⁾ R. J. Weißenbach, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **81**, 819—821 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, I, 478.

⁴⁾ R. J. Weißenbach, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **81**, 490—493 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, I, 478.

⁵⁾ R. J. Weißenbach, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **81**, 559—561 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, I, 478.

⁶⁾ Giuseppe Fiorito, *Ann. di med. nav. e colon.* **1**, 3—22 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 1249.

⁷⁾ H. J. Waterman, *Chem. Weekblad* **10**, 718—730 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1913**, II, 1605.

⁸⁾ L. Tribondeau u. J. Dubreuil, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **81**, 130 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, II, 154.

⁹⁾ A. Sordelli u. R. Wernicke, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **84**, 176 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 539.

¹⁰⁾ Albert Frouin, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **83**, 756 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 695.

¹¹⁾ Martin Jacoby, *Biochem. Zeitschr.* **77**, 405—407 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 107.

¹²⁾ Martin Jacoby, *Biochem. Zeitschr.* **79**, 35—50 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 793.

¹³⁾ Friedrich Boas, *Biochem. Zeitschr.* **86**, 110—124 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, I, 848.

deten Pilzstärke erfolgt aus Glucose usw.¹⁾ In Lösungen, die Glucose enthalten und in denen eiweißhaltige oder mineralartige Bestandteile fehlen, entstehen Trübungen, hervorgerufen durch das Keimen der Sporen des Schimmelpilzes *Penicillium glaucum*, auf welche Glucose als ein chemisches Reizmittel einwirkt²⁾. Die Ursache der Oxydationshemmung und damit der Fruchtkörperbildung des *Penicillium glaucum* in konzentrierter Zuckerlösung ist nicht der Sauerstoffmangel, sondern der wegen der Bindung des Zuckers erhöhte Wassermangel³⁾.

Infolge der Wechselbeziehung zwischen C- und N-Quelle wirkt Glucose bei *Oidium säureerhaltend*, bei *Aspergillus* stark säurebindend durch starke Förderung der Asparaginspaltung zu Ammoniak⁴⁾. Bei konstanter p_H und neutraler Reaktion verhält sich eine Glucoselösung mit Wasserstoffperoxyd wie *Penicillium Chrysogenum*⁵⁾. Kann als Nährstoff für *Oidium lactis* dienen⁶⁾. Durch den neuen Pilz (Gattung *Oospora*, Stamm der *Solidae* von Guéguen) aus dem Sputum eines Lungenkranken isoliert, wird Glucose nicht gespalten⁷⁾.

Sterigmatocystis nigra verbraucht in einer Nährlösung, die sich von der Roulinschen dadurch unterscheidet, daß der N lediglich in Form von Ammoniumsalz und im Verhältnis zum C wie 1 : 16 oder 1 : 32 geboten wurde, die beiden Komponenten der Saccharose bis zum vollständigen Verschwinden des Zuckers gleichmäßig. Wird aber HCl zugefügt oder die N-Nahrung verringert, so ist die Glucose bereits völlig verbraucht, wenn die Fructose noch größtenteils vorhanden ist⁸⁾. Die Ausnutzung der Glucose wird an einer großen Anzahl von Fäulnispilzen lagernder Kartoffeln als Kohlenstoffquelle untersucht⁹⁾.

*Acqua*¹⁰⁾ machte in jungen Lupinenpflanzen in das äußerste Ende der Blattstengel Einschnitte und brachte die so vorbehandelten Pflanzen in Glucoselösungen von verschiedener Konzentration (2,5, 6 und 10 Proz.). — Sofort trat eine ziemlich bedeutende Absorption der Flüssigkeit ein, die bei der 5 Proz. Lösung nach 12 Stunden 25 Tropfen (1 Tropfen im Mittel = 0,034 g) betrug. Im Vergleich zu Kontrollpflanzen bekamen die so vorbehandelten Pflanzen eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen für die Lupinenpflanzen im allgemeinen ungünstige Bedingungen; diese Widerstandsfähigkeit war am größten in der kühleren Jahreszeit, war aber auch in der heißen Zeit noch deutlich genug ausgeprägt. Die Stengel zeigten weißliche Flecken, die von ausgeschwitzter Glucose herrühren. — Die absorbierte Menge ist der Konzentration umgekehrt proportional. Als an Stelle von 5 Proz. Glucoselösung eine ihr äquivalente Kochsalzlösung verwendet wurde, trat keine Wirkung ein, ein Beweis, daß die Glucose lediglich als Nährmittel auch ihrer osmotischen Eigenschaften wegen gewirkt hat¹⁰⁾.

In den Blättern etiolierter Pflanzen findet sich stets ein höheres Verhältnis von Glucose zu Fructose. Die beiden Zucker werden wahrscheinlich ungleich ausgenutzt; da die Glucose vorwiegend in der Zelle verbrannt wird, kann man das Verhältnis im etiolierten Blatt auf die hier weniger intensive Atmung beziehen¹¹⁾.

Unter dem Einfluß der kalten Lagerung wächst der Glucosegehalt der Kartoffel. Im Kartoffelsaft und in den Kartoffeln vermehrt sich der Glucosegehalt bei wärmerer Temperatur sehr schnell, bei kälteren langsamer, aber ebenfalls recht erheblich durch die stärkeverzuckern- den Enzyme des Saftes. Die Feststellung des Zuckergehaltes der rohen Kartoffel zum Zwecke der Orientierung, ob genügend Glucose zur Milchsäurebildung vorhanden ist, ist demnach

¹⁾ Friedrich Boas, *Biochem. Zeitschr.* **78**, 308—312 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 523.

²⁾ A. W. Hornberger, u. C. S. Marvel, *Journ. of Amer. Chem. Soc.* **39**, 156—162 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 1037.

³⁾ N. Bezssonoff, *Berichte d. Deutsch. bot. Gesellschaft* **36**, 225—228 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 543.

⁴⁾ Friedrich Boas u. Hans Leberle, *Biochem. Zeitschr.* **92**, 170—187 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, I, 475.

⁵⁾ F. G. Gustafson, *Journ. gen. Physiol.* **3**, 35—40 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 40.

⁶⁾ Beijerinck, *Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd.* **27**, 1089 bis 1097 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1919**, III, 761.

⁷⁾ A. Sartory, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **84**, 93—141 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 1478.

⁸⁾ Marin Molliard, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **167**, 1043—1046 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, I, 873.

⁹⁾ J. L. Weimer, u. L. L. Harter, *Journ. of agricult. research.* **21**, 189 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 667.

¹⁰⁾ C. Acqua, *Atti della R. Accad. dei Lincei, Roma* [5] **23**, II, 78—84 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1915**, I, 615.

¹¹⁾ H. Colin, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **168**, 697—699 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1919**, III, 103.

von geringer Wichtigkeit¹⁾. Der Zuckergehalt der Kartoffeln während des Trocknens steigt mit sinkender Temperatur, während er bei sehr hohen Temperaturen (105°) sehr stark zurückgeht. Die Umwandlungsgeschwindigkeit der Reaktion: Stärke $\rightarrow$ Zucker steigt von 0° bis etwa 35 bis 45°. Hier findet ein Rückgang statt und bei 105° hört die Bildung von Zucker gänzlich auf²⁾.

Durch Vorbehandlung mit Glucose wird die Inversionsfähigkeit von *Bacillus Delbrücki* gegenüber Rohrzucker um über 100% gesteigert³⁾. Wird von den beiden Ricinuslipasen (Jalandersche und Falk-Nelsonsche) nicht angegriffen⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Handelsglucose bei 42—45° Bé viscos fließend, enthält 80—85% Trockenbestandteile und 15—20% Wasser. Die Trockenbestandteile sind Zuckerarten und Dextrine, Mineralsalzspuren. Die Asche besteht aus Phosphaten, Sulfaten, Chloriden und Carbonaten, meist von Na und Ca, Proteinstoffe sind in einer Menge von 0,06% vorhanden. Der vergärbare Reduktionszucker der Handelsglucose stellt eine Mischung von Maltose und Glucose dar, im Verhältnis von 22,9 bzw. 16,4% auf 11,7 bzw. 17,2%⁵⁾.

Nach dem Verfahren von Behrend⁶⁾ läßt sich β -Glucose leicht mit einer Ausbeute von 70—85% bereiten. — Das Krystallpyridin entweicht leicht unter vermindertem Druck bei 105° über Schwefelsäure. Anfangsdrehung 20—25° und nach Herstellung des Gleichgewichtes 50—52°⁷⁾. Darstellung von β -Glucose mittels Eisessig⁸⁾. Man löst 500g reine Glucose in 50cm heißem Wasser, dann versetzt man auf dem Wasserbade mit 600cm vorher auf etwa 100° erwärmtem Eisessig. — Die gut durchgerührte Mischung wird, wenn möglich, mit Krystallen von reiner β -Glucose geimpft. — Die Krystalle, deren Abscheidung sofort bei Entfernung vom Wasserbade beginnt, enthalten dann etwa 93% der β -Glucose. Der Rest der α -Form läßt sich durch wiederholte Krystallisation aus eiskalter wässriger Lösung mit Zusatz von absol. Alkohol beseitigen. — Dazu sind 2 Krystallisationen nötig. — Die Anfangsdrehung einer bei 0° hergestellten Lösung beträgt dann etwa 19°.

Löslichkeit bei 20—25°⁹⁾

In 100 g Wasser.	82,00 g
In 100 g 50proz. Pyridin.	49,17 g
In 100 g reinem Pyridin	7,62 g

Die Viscosität von Glucoselösungen hat Powell¹⁰⁾ ermittelt. Die Lösungswärme der wasserfreien α -Glucose in Wasser und in 1,64 molarer HCl zu einer 4proz. Lösung ergibt sich zu 13,9 + 0,1 Grammcalorien per Gramm¹¹⁾. Aus Versuchen bei 20° in Pufferlösungen verschiedener Acidität ergibt sich das Maximum der Stabilität von α -Glucose bei $p_H = 3,4 - 3,8$; für dieses Maximum errechnet sich die Konstante $k \cdot 10^4 = 63$. Die Konstante A der Arrheniusschen Temperaturformel ergibt sich dabei zu 19,300. — Bei 40° ist α -Glucose weit unbeständiger als Rohrzucker. Die Konstante ist bei 40° $k \cdot 10^4 = 500$ ¹²⁾.

d-Glucose krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol. H₂O, welches bei 60° abgegeben wird. Das spez. Gewicht der Lösung, $D_4^{20} = 0,99840 + 0,003788 p + 0,00001412 p^2$, für $p = 5 - 30\%$ wasserfreier d-Glucose. Das Normalgewicht für Quarzkeilsaccharimeter war 32,231 g (in Luft

¹⁾ A. Baudrexel, Zeitschr. f. Spiritusindustrie **37**, 225—226, 238—239 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1466.

²⁾ H. J. Waterman, Chem. Weekblad **11**, 332—337 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2018.

³⁾ Hans Euler u. Harald Cramer, Biochem. Zeitschr. **67**, 203—208 [1914].

⁴⁾ Iwan L. Wakulenko, Landwirtschaftl. Versuchsstation **82**, 313—391 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1959.

⁵⁾ J. A. Wesener u. G. L. Teller, Journ. of industr. a. engin. chem. **8**, 1009—1020 [1916]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 647.

⁶⁾ Behrend, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **377**, 220 [1910]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 131.

⁷⁾ A. W. Mangam u. S. F. Acree, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 965 [1917].

⁸⁾ C. S. Hudson u. J. K. Dale, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 320 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 79.

⁹⁾ William M. Dehn, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1399—1404 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 49.

¹⁰⁾ Charles Wilfrid Roberts Powell, Journ. Chem. Soc. **105**, 1 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1252.

¹¹⁾ F. Barry, Journ. of Amer. Chem. Soc. **42**, 1911 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 283.

¹²⁾ Hans v. Euler u. Arvid Hedelius, Biochem. Zeitschr. **107**, 150 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 581.

mit Messinggewichten), bei Bestimmung der Konstanten¹⁾ und 32,264 g bei Kalibrierung nach Herzfeld-Schönrock. $[\alpha]_{5461\text{A}}^{20} = 62,032 + 0,04257 c$, wenn $c = g$ wasserfreier Glucose im Vakuum gewogen, in 100 ccm Lösung und $= 62,032 + 0,04220 p + 0,0001897 p^2$, wenn $p = \text{Gewichtsprozente}$.

Die Carbonate von Sr, Ba und Mg wirken auf eine Glucoselösung beim Kochen unter allmählicher Abnahme der Rechtsdrehung bis zu deren Verschwinden und selbst bis zum Übergang in schwache Linksdrehung bei gleichzeitiger Verringerung des Reduktionsvermögens ein. Mg-Carbonat wirkt am stärksten. Die Geschwindigkeit der Umwandlung hängt von der Menge der OH-Ionen ab²⁾.

Spezif. Drehung ³⁾ in Wasser	α -Form +113,4	Gleichgewicht +52,2	β -Form +19	Molekulare Dreh.-Differenz (berechnet) +16900
--	--------------------------	------------------------	----------------------	---

Die Drehungsänderung der beiden Formen, der α - und β -, beruht auf der Herstellung des Gleichgewichts zwischen beiden in den Lösungen, so daß in beiden Fällen das Drehungsvermögen von etwa 110° bzw. etwa 19° auf 52° geht, und zwar in beiden Fällen mit den gleichen Geschwindigkeitskoeffizienten, wobei die Gleichung⁴⁾

$$\frac{1}{t} \log \frac{r_0 - r_\infty}{r - r_\infty} = K_1 + K_2$$

gilt, worin r_0 die Anfangsdrehung der Lösung, r_∞ ihre beständige Enddrehung und r die Drehung zur Zeit t ist. — Der Geschwindigkeitsquotient wächst ein wenig mit zunehmender Konzentration an bis zu 25 g in 100 ccm, dann nimmt er deutlich ab. Unterhalb 10 g in 100 ccm ist die Größe von der Konzentration unabhängig, oder bleiben wenigstens die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtung. Bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0 und 40° bestätigte sich die Gleichheit der Werte von $(K_1 + K_2)$ für α - und β -Glucose. — Aus der Van't Hoff'schem Formel

$$\frac{d \log (K_1 + K_2)}{dT} = \frac{A}{T^2} \quad (1)$$

bzw.

$$\log (K_1 + K_2) = C - A/T \quad (2)$$

worin T die absolute Temperatur, A und C Konstanten sind, können diese Konstanten durch Messung der Werte von $(K_1 + K_2)$ für zwei verschiedene Temperaturen ermittelt werden. — Sie wurden durch Messung bei 0,7 und 25° zu $A = 3873$ und $C = 11,0198$ festgestellt. — Die hiernach aus Gleichung (2) für verschiedene Temperaturen errechneten Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den tatsächlich beobachteten überein. Für eine Zunahme von 10° vermehren sie sich um das 2,8fache, ähnlich wie für andere Zucker gefunden wurde.

Für α -Glucose geben Nelson und Beegle⁵⁾ $[\alpha]_D = +111,2^\circ$, für β -Glucose $[\alpha]_D = +17,5$ an. — Die spez. Drehung ist innerhalb der untersuchten Grenzen unabhängig von der Temperatur der Lösung. — Die Mutarotation der Glucose scheint auf einer einfachen Racemisierung zu beruhen. — Das Drehungsvermögen ist unabhängig von der Anwesenheit eines anderen Zuckers⁶⁾. Gemische gleicher Mengen von Glucose und Fructose haben eine Drehung, die dem arithmetischen Mittel der Drehungen der Lösungen der beiden Zucker derselben Konzentration entspricht⁶⁾. Gemische von Glucose und Rohrzucker haben spezifische Drehungen, die die einzelnen Zucker haben würden, wenn jeder allein in einer Konzentration gleich der Konzentration des gesamten Zuckers vorhanden wäre⁶⁾. Die Änderungen des Drehungsvermögens unter dem

¹⁾ Richard F. Jackson, Journ. of the Washington Acad. of sciences **6**, 530—531 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 8; Journ. of Franklin Inst. **182**, 525—527; Bates u. Jackson, Journ. of the Washington Acad. of sciences **6**, 25; Chem. Centralbl. **1916**, I, 838.

²⁾ Hans Murschhauser, Biochem. Zeitschr. **101**, 74—81 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 322.

³⁾ C. S. Hudson u. E. Yanovsky, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1013—1038; Chem. Centralbl. **1917**, II, 601.

⁴⁾ C. S. Hudson u. J. H. Dale, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 320 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 78.

⁵⁾ J. M. Nelson u. Frank M. Beegle, Journ. of Amer. Chem. Soc. **41**, 559 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 917.

⁶⁾ Warren C. Vosburgh, Journ. of Amer. Chem. Soc. **43**, 219—232 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 992.

Einfluß von Natriumsulfit haben Neuberg, Hirsch und Reinfurth¹⁾ untersucht. — Über Mutarotation in alkalischer Lösung siehe Murschhauser²⁾. Die Mutarotation der Glucose in Lösungen von sekundärem Natriumphosphat wurde von Murschhauser³⁾ untersucht.

Natriumphosphat beschleunigt ebenso wie Dinatriumhydrophosphat und Natriumcarbonat den Mutationsrückgang wässriger Glucoselösung mit steigendem Salzgehalt in wachsendem Maße. Der Anstieg der Geschwindigkeitskonstante mit Zunahme der Konzentration des Salzes ist viel stärker bei Dinatriumhydrophosphat. Da dieser Anstieg als Folge der Wirkung von Hydroxylionen zu betrachten ist, so gestaltet sich die Verfolgung der Mutarotation zu einer analytischen Methode, die nicht nur Hydroxyl- und Wasserstoffionen in einer Lösung bestimmen, sondern auch verschiedene Stoffe, z. B. Dinatriumhydrophosphat usw. unterscheiden und die Präparate auf ihre Reinheit beurteilen läßt⁴⁾.

Das Drehungsvermögen der Glucose wächst in Gegenwart von Salzsäure sehr stark. Eine 3,65% Salzsäure enthaltende Lösung hat $[\alpha]_D = +54,5^\circ$, eine 44,5% Salzsäure enthaltende Lösung zeigt $[\alpha]_D = +164,6^\circ$. — Die verdünnte Lösung der Glucose in rauchender Salzsäure bleibt in ihrer Drehung tagelang konstant, eine Bildung von Isomaltose läßt sich nur in konzentrierten Glucoselösungen beobachten⁵⁾. Glucose zeigt in starker Salzsäure eine sehr hohe Drehung $[\alpha]^{16-17} = +116,1^\circ$ ($c = 1,11$ in HCl, ($D : 1,210$) nach 20 Minuten), die wohl auf einer fast vollständigen Überführung der Dextrose in die α -Form beruht⁶⁾. In einer Lösung in HCl, ($D : 1,163$) zeigt Glucose eine allmähliche Zunahme der Drehung $[\alpha]_D^{20} = +63,61^\circ$ ($c = 1,11$) nach 10 Minuten, bei gleichzeitiger Verminderung des Reduktionsvermögens, was auf die Bildung von Di- oder Polysacchariden hinweist. Dadurch ist es erklärlich, warum die Menge der bei der Hydrolyse der Stärke oder Maltose gebildeten Glucose bei der Berechnung aus der Drehung um 5—7% höher ausfällt, als nach dem Reduktionsvermögen. In rauchender Salzsäure ist eine scheinbare konstante Drehung der Glucose beobachtet worden⁵⁾. Das optische Drehungsvermögen der Glucose in Gegenwart von Salz und Schwefelsäure verschiedener Konzentration wurde von Murschhauser⁷⁾ untersucht.

Durch Zugabe von Ammoniummolybdat steigt das Drehungsvermögen von $+52,5^\circ$ auf $+54,1^\circ$ ⁸⁾.

$[\alpha]_D$ in 30proz. Methylalkohol $+55,60'$; in 60proz. $[\alpha]_D = +56^\circ 86'$; in 90proz. Methylalkohol ist $[\alpha]_D = 58^\circ 42'$. — In 30proz. Äthylalkohol ist $[\alpha]_D = +52^\circ 80'$; in 60proz.: $[\alpha]_D = +54^\circ 70'$ und in 90proz. Äthylalkohol $[\alpha]_D = +56^\circ 80'9)$. — Drehungsvermögen der Glucose in 10proz. Propylalkohol $= +52^\circ 20'$ (0,2514 gelöst in 25 cem); in 20proz. Propylalkohol $= +52^\circ 81'$ ($p = 0,23088$); in 30proz. Propylalkohol $= +53^\circ 22'$ ($p = 0,2505$), in 40proz. Propylalkohol $= +53^\circ 48'$ ($p = 0,2571$) in 50proz. $= +55^\circ 35'$ ($p = 0,2258$); in 60proz. $= +55^\circ 44'$ ($p = 0,1953$); in 70proz. $= +56^\circ 81'$ ($p = 0,0968$)¹⁰⁾.

Wässrige Glucoselösungen von 4,63—50,58% wurden während 144—285 Stunden mit Tierkohle (etwa 3,5 g Tierkohle und etwa 25—29 g Glucoselösung) auf $80,6^\circ$ erwärmt¹¹⁾. Die Tierkohle, welche sorgfältig mit Salpetersäure und Sodaauszug gereinigt werden muß, absorbiert beträchtliche Mengen Glucose. — Das Verhältnis des Gewichtes an Glucose pro 1 g Lösung zu dem Gewicht der Glucose, absorbiert durch 1 g Tierkohle, beträgt 0,46 im Mittel; die Konzentration der Glucoselösung spielt keine Rolle. — Das Verhältnis von Glucose pro g Wasser in Tierkohle zu der Glucose pro g Wasser in Lösung beträgt, abgesehen von ganz verdünnten Lösungen im Mittel 1,97 und das Verhältnis von g absorbierbaren Wassers pro g Tierkohle zu den g Wasser pro g Lösung beträgt 1,1¹¹⁾. — Die Verdrängung der Glucose von der Kohlen-

¹⁾ Carl Neuberg, Julius Hirsch u. Elsa Reinfurth, Biochem. Zeitschr. **105**, 307 [1920]; III, 285.

²⁾ Hans Murschhauser, Biochem. Zeitschr. **106**, 23 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 308.

³⁾ Hans Murschhauser, Biochem. Zeitschr. **110**, 181—192 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 10.

⁴⁾ H. Murschhauser, Biochem. Zeitschr. **117**, 215 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 465.

⁵⁾ Richard Willstätter u. László Zechmeister, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 2401 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1209.

⁶⁾ Arthur John Daish, Journ. Chem. Soc. London **105**, 2053—2065 [1914].

⁷⁾ Hans Murschhauser, Biochem. Zeitschr. **104**, 214 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 131.

⁸⁾ G. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **172**, 1363 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 821.

⁹⁾ Em. Bourquelot u. Marc Bridel, Journ. d. Pharm. et de Chim. [7] **9**, 321 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1642.

¹⁰⁾ D. Foulkes, Journ. d. Pharm. et de Chim. **14**, 364—366 [1916]; Chem. Soc. **1917**, I, 493.

¹¹⁾ Harold A. Morton, Journ. of Amer. Chem. Soc. **36**, 1832—1833 [1914].

oberfläche durch Essigsäure muß den undissoziierten Säuremolekülen zugeschrieben werden gemäß der mechanischen Adsorbierbarkeit der letzteren. — In Übereinstimmung hiermit geht die verdrängende Wirkung anderer stark oberflächenaktiver Säuren (Propion, Butter, Isobuttersäure) parallel mit dem Grad der Adsorbierbarkeit. — Die Glucose wird von der Kohle auch durch die stark oberflächenaktiven Urethane verdrängt, und zwar nach Maßgabe der Adsorbierbarkeit der einzelnen Urethane¹⁾.

Wird Glucose bei 180—200° mit überhitztem Dampf destilliert, so erhält das Destillat leicht- und schwerflüchtige Bestandteile. Letztere geben mit Phloroglucin und Salzsäure orange-rote Fällungen, mit Nitro-phenylhydrazin einen ziegelroten krystallinischen Körper, der in Alkohol unlöslich ist²⁾.

Beim Erhitzen der Glucose mit Leitungswasser auf 120° findet eine Zersetzung der Glucose statt. Die Gegenwart von Glykokoll wirkt der Zersetzung der Glucose entgegen. Glykokoll wirkt der Polarisationsabnahme entgegen; auch war die durch das Alkali verursachte Braunfärbung der Glucoselösung in Gegenwart von Glykokoll eine geringere. Mannit übt diese Schutzwirkung nicht aus. Eine während 1½ Stunden auf 33° erwärmte Lösung von 80 cem 5proz. Glucose, 10 cem 1,79 n- NaOH und 10 cem Wasser zeigte die Polarisationszahl I: + 7,4° Ventzke (2 dm-Rohr); in Gegenwart von 1 g Glykokoll war die Polarisationszahl II: + 9,7 bzw. + 9,8° und in Gegenwart von 1 g Alanin III: + 9,3°. Nach 3½ Stunden wurden die Polarisationszahlen + 4,7 bzw. + 5,4°; 8,3 bzw. 8,4° (in Gegenwart von Glykokoll) und 7,4° (in Gegenwart von Alanin) erhalten. Nach 24 Stunden zeigte Lösung I: — 1,6°, Lösung II: — 0,4 bzw. — 0,6°, Lösung III: — 1,1°. Alanin wirkt also ähnlich wie Glykokoll³⁾.

Die Versuche von Findlay und Williams⁴⁾ bestätigen die Ergebnisse Löbs⁵⁾ betreffend die elektrolytische Reduktion der Glucose, nicht aber diejenigen von O'Brien Gunns⁶⁾. Wird eine 5proz. Glucoselösung, welche 2‰ Soda enthält, unter gewöhnlichem Druck im Vakuum oder im Wasserstoffstrom auf 50° erhitzt, so tritt Zersetzung der Glucose unter Bildung von Essigsäure und Methylglyoxal ein. — Bei 100° in Gegenwart von 5% Soda gehen etwa 6% der Glucose in Essigsäure über⁷⁾. Bei der Einwirkung von Calciumcarbonat entsteht Fructose und andere rechtsdrehende Produkte⁸⁾. — Über die Einwirkung von Kalk auf Glucose und die dabei entstehenden Produkte, ohne dabei ein Bild über die chemischen Prozesse der Einwirkung Aufschluß zu geben, hat Schweizer publiziert⁹⁾. — Den Einfluß der Alkalien in bezug auf die Bildung einer Verbindung zwischen Alkali und Glucose hat Powell¹⁰⁾ untersucht. — Der Einfluß einer Reihe von Verbindungen auf die Geschwindigkeit der Zersetzung von d-Glucose durch NaOH, die sich durch den Rückgang der Polarisation zu erkennen gibt und wobei bei Verbindungen von saurem Charakter eine Absättigung des NaOH eintritt, wurde zum Nachweis des sauren Charakters und der Wertigkeit der Säure benutzt¹¹⁾. α - und β -Naphthylamin üben in alkalischer Lösung keine Einwirkung auf die Spaltung der Glucose aus¹²⁾.

¹⁾ Peter Rona und Koloman von Tóth, *Biochem. Zeitschr.* **64**, 288 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 468.

²⁾ Wichelhaus u. Martin Lange, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **50**, 1683—1685 [1917]. *Chem. Centralbl.* **1918**, I, 117.

³⁾ H. J. Waterman, *Chem. Weekblad* **14**, 119—124 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 858.

⁴⁾ Alexander Findlay u. Vernon Harcourt Williams, *Chem. News* **122**, 145—147 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 864.

⁵⁾ Löb, *Biochem. Zeitschr.* **17**, 132 [1909]; *Chem. Centralbl.* **1909**, I, 1807.

⁶⁾ O'Brien Gunns, D.R.P. 140 318; *Chem. Centralbl.* **1903**, I, 941.

⁷⁾ A. Fernbach u. M. Schoen, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **158**, 976 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 1820.

⁸⁾ Hans Murschhauser, *Biochem. Zeitschr.* **97**, 97 [1919]; **99**, 190 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1919**, III, 988; **1920**, I, 203.

⁹⁾ A. Schweizer, *Arch. v. de Suikerindustrie in Ned-Indie* **27**, Sep. 1—12 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1913**, II, 1791.

¹⁰⁾ Charles Wilfrid Roberts Powell, *Journ. Chem. Soc.* **107**, 1335 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1915**, II, 1241.

¹¹⁾ H. J. Waterman, *Chem. Weekblad* **14**, 1126—1131 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1918**, I, 705.

¹²⁾ H. J. Waterman u. J. Groot, *Koninkl. Acad. v. Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd.* **28**, 676—688 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 171.

Glucose verhindert nur in starker Konzentration die Fällung des Fe und Al durch NH_3 . Der Niederschlag durch Mg enthält beim Al keine Glucose, dagegen ist das Verhältnis Al : Mg normal, also wie in Abwesenheit von Glucose. Der Fe-Niederschlag enthält Glucose (1 Mol. auf 8 Atome Fe), die Mg-Menge ist geringer als normal¹⁾. Glucose + m-Xylol autooxydiert am Lichte gaben CO_2 , Glucoson und saure, nicht weiter untersuchte Produkte²⁾. α -Glucose geht bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei Zimmertemperatur höchst wahrscheinlich in Glucuronsäure über (die diesbezüglichen Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen)²⁾. Versuche mit KMnO_4 -Lösung (0,79 g pro 1 l) zeigten, daß in Gegenwart von FeSO_4 Fructose stärker oxydiert wird als Glucose. Alkohole im allgemeinen werden besser oxydiert als Zuckerarten. Zugabe von MnSO_4 kann die Oxydation ganz verhindern. Bei Anwendung von SnCl_2 wurde eine Schutzwirkung des SnCl_4 bemerkt⁴⁾.

Bei der Oxydation von Glucose, in Gegenwart von wechselnden Mengen von Alkali, mit KMnO_4 , fand Wit z e m a n n⁵⁾, daß bis $\frac{1}{10}$ n-Konzentration der Alkalimenge eine Erhöhung des Permanganatdefizits zu finden war, oberhalb dieser Konzentration verminderte sich der Verlust. In den stärker alkalischen Lösungen war Defizit dieser Art nicht zu bemerken. Die Versuche ergaben, daß die überschüssige Oxydation nicht der permanenten Permanganatreduktion zu MnO zukommt. Wahrscheinlich beruht ein beträchtlicher Teil des Permanganatdefizits auf der direkten Oxydation des Zuckers durch den Luftsauerstoff in alkalischer Lösung. Die Wirkung des Luftsauerstoffes ist jedenfalls anzunehmen. Die Oxydationsprodukte sind Kohlensäure und Oxalsäure. Die Bildung der Oxalsäure hängt von der Anfangsalkalinität und von deren Beibehaltung ab. Zur Bildung des Kaliumoxalats, denn nur dies ist stabil in Gegenwart von KMnO_4 , ist Alkali eben notwendig; sonst würde sich die Oxalsäure weiter oxydieren⁵⁾. Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung entstehen dieselben Produkte wie ohne Wasserstoffsuperoxyd⁶⁾. Die Beschleunigung der Oxydation von Glucose mittels Wasserstoffsuperoxyd durch Phosphate ist eine spezifische Katalyse der Wirkung der Hydroxylionen. Die Phosphorsäureanionen sind dabei nicht ersetzbar durch die von Glykokoll oder Borsäure in Lösungen, die gleiche oder selbst größere Hydroxylionenkonzentrationen herstellen⁷⁾. — Glykokoll hemmt sogar in geringer Menge die Oxydation, Borat nicht. Die beschleunigende Wirkung der Phosphate wächst innerhalb der untersuchten Grenzen mit ihrer Menge; besonders geeignet ist der Wasserstoffionenexponent $p_H = 7,4$ — $7,5$, der der Blutalkalescenz nahekommt. Bei dieser Alkalescenz liefert die oxydative Phosphatglykolyse der Glucose, ähnlich wie dies von Löb⁸⁾ bei anderen Oxydationen gefunden wurde, neben Oxy-säuren, Ameisensäure und Kohlensäure durch Spaltung Pentose und Formaldehyd⁷⁾. — Glucose wird bei Gegenwart von Dinatriumhydrophosphat durch Wasserstoffperoxyd quantitativ zu Kohlendioxyd oxydiert. Bei Gegenwart von Natriumbicarbonat und Soda in derselben Konzentration geht die Oxydation nicht vor sich⁹⁾. — Gibt mit Chloramin-T oxydiert kleine Mengen Zuckersäure und wenig Glucosäure. Pentosen entstehen in beträchtlicher Menge¹⁰⁾. Ist gegen wässrige ClO_2 beständig¹¹⁾. Während Methylglyoxal mit Formaldehyd und Zinkhydroxydammoniak sehr rasch in die Zn-Verbindung des Methylimidazols übergeht, geht diese Bildung der Zn-Verbindung sehr langsam vor sich, wenn statt Methylglyoxal Dioxyaceton angewendet wird. Diese Ergebnisse bekräftigen die Annahme, daß Glucose in alkalischer

¹⁾ A. Quartaroli, Gazz. chim. ital. **44**, I, 418—443 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 867.

²⁾ P. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 3894—3899 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 121.

³⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 456—472 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 1019.

⁴⁾ A. Doroschewski u. G. Pawlow, Journ. russ. phys.-chem. Gesellschaft **47**, 1313—1326 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 217.

⁵⁾ Edgar S. Witzemann, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 150—161 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 735.

⁶⁾ J. W. E. Glatfeld, Amer. Chem. Journ. **50**, 135 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1737.

⁷⁾ Walther Löb, Biochem. Zeitschr. **68**, 368—401 [1914].

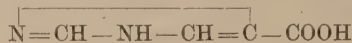
⁸⁾ Walther Löb, Biochem. Zeitschr. **29**, 316 [1910].

⁹⁾ Edgar J. Witzemann, Journ. of Biolog. Chem. **45**, 1—22 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 489.

¹⁰⁾ Henry Drysdale Dakin, Biochem. Journ. **11**, 79—95 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 799.

¹¹⁾ Erich Schmidt u. Erich Graumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1860—1873 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1473.

Lösung Methylglyoxal und Formaldehyd bildet¹⁾. Nach dreijähriger Einwirkung von Kupferhydroxydammoniak konnten aus 50 g Glucose etwa 2 g Imidazol-4-carbonsäure



erhalten werden²⁾.

In den Boratlösungen ruft Zusatz von Glycerin Änderungen der H- und OH-Ionenkonzentration hervor. Diese Reaktion wurde erweitert, indem man Glycerin durch Glucose ersetzte³⁾.

Um über die Gegenwart innerer Anhydridbindungen in der Glucose Aufschluß zu erhalten, wurde versucht, die freien Hydroxyle durch Cl zu ersetzen. PCl_5 wirkt in Chloroformlösung auf Glucose unter Bildung chlorierter P-haltiger Produkte, aus denen die esterartig gebundene H_3PO_4 nur schwierig abgespalten werden kann. Auch bei Einwirkung von SOCl_2 auf Glucose entstehen analoge esterartige Verbindungen⁴⁾.

Scheidet kein o-Tolylhydrazon ab⁵⁾. Reagiert mit Diphenylmethandimethyldihydrazin nicht. Eine Aldose reagiert nur in dem Falle mit obigem Hydrazin, wenn von den der Aldosegruppe folgenden drei $\text{CH}(\text{OH})$ -Gruppen wenigstens zwei nebeneinander placierte dieselbe Konfiguration besitzen⁶⁾. Gibt in 1- und 0,1proz. Lösungen mit Orcin positive Farbreaktion⁷⁾. Durch Xanthidrol wird Glucose nach O. Winterstein nicht gefällt. Es entstehen aber Verbindungen mit Pyrrol, Indol und Skatol⁸⁾.

In keinem Falle konnte bei Versuchen mit Glucose in Gegenwart von Kaliumchlorid, Kaliumchlorid und Kaliumsulfat bei 30° in Wasser die Bildung von Doppelsalzen festgestellt werden, wobei allerdings nicht ausgeschlossen ist, daß der Übergangspunkt für solche Verbindungen bereits unter 30° liegen kann⁹⁾.

Mit Glucose und KCN-Lösungen unternommene Versuche ergaben, daß eine schwach säurehaltige Glucose-HCN-Lösung sogar nach Wochen keinen stärkeren Cyanrückgang erleidet, als solche mit einem Minimum von Alkali binnen Stundenfrist¹⁰⁾. Die Reaktion zwischen Glucose und Kaliumcyanid wird durch Anwendung eines Überschusses eines der beiden Komponenten stark beschleunigt. Bei Anwendung eines Überschusses von Glucose wird das Kaliumcyanid in kurzer Zeit völlig verbraucht. Beim forensischen Nachweis von Cyanwasserstoff ist daher auf die Anwesenheit von reduzierenden Zuckern zu achten¹¹⁾.

Traubenzuckerlösung als Lösungsmittel für Salvarsan¹²⁾. Wenn die Hydrolyse von Casein, nach dem Verfahren von van Slyke, in Gegenwart von Glucose ausgeführt wurde, ergab sich eine völlig andere Verteilung der Aminosäuren¹³⁾.

Gärung (Bd. II, S. 324; Bd. VIII, S. 155). Glucose wird von *Micrococcus spumaeformis* vergoren¹⁴⁾. *Drusestreptococcus* spaltet Glucose unter Bildung von Säure¹⁵⁾. Über die Ver-

¹⁾ B. J. Sjoelma u. A. J. H. Kam, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **36**, 180—193 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 310.

²⁾ Adolf Windaus u. Arthur Ullrich, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **90**, 366 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 1995.

³⁾ W. Löffler u. K. Spiro, *Helv. chim. Acta* **2**, 533—550 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 700.

⁴⁾ Percy Brigl, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **116**, 1—52 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1922**, I, 14.

⁵⁾ A. K. van der Haar, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **37**, 108—110 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 706.

⁶⁾ J. v. Braun, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **50**, 42—43 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 376.

⁷⁾ Carl Neuberg u. J. A. Mandel, *Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerindustrie* **1916**, 4—8; *Chem. Centralbl.* **1916**, I, 439.

⁸⁾ E. Winterstein, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **105**, 25—31 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1919**, IV, 421.

⁹⁾ W. D. Heldermann, *Arch. of Suikerind. Ned.-Indie (Chem. Serie)* **1920**, 2305—2310; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 783.

¹⁰⁾ E. Rupp u. A. Hölzle, *Archiv d. Pharmazie* **251**, 553; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 526 u. ebendort **253**, 404—415 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1916**, I, 328.

¹¹⁾ J. Bougault u. J. Perrier, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **170**, 1395 [1920]. *Chem. Centralbl.* **1920**, IV, 242.

¹²⁾ V. Pranter, *Wiener klin. Wochenschr.* **34**, 183 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 244.

¹³⁾ E. B. Hart u. Burnett Sure, *Journ. of Biolog. Chem.* **28**, 241—249 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 873.

¹⁴⁾ Henri Coupin, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **160**, 151—152 [1915];

¹⁵⁾ Vald. Adersen, *Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt.* **76**, 111—117 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1915**, II, 87.

mehring von *Bacillus Delbrücki* auf glucosehaltigen Nährlösungen hat Bj. Palm Versuche angestellt¹⁾. Die vier Stämme A, B, C und D des *Bacillus melolonthae* reagieren in Peptonwasser mit Glucose und Lackmus sämtlich positiv (+)²⁾. Die echten Diphtheriebacillen vergären sämtlich Glucose³⁾. Durch den neuen atypischen Dysenteriebacillus von d'Hérelle wird Glucose vergoren⁴⁾.

Das Gärvermögen von *Oospora liquefaciens* für Glucose ist schwach, von *Oospora cycloidea* schwach, von *Oospora radiata* etwas stärker. — Wird von *Oospora liquefaciens*, *O. cycloidea* und *O. radiata* gut assimiliert⁵⁾. *Bacillus granulobacter pectinovorum* erzeugt aus Glucose Essigsäure und Buttersäure, die teilweise zu den entsprechenden Alkoholen reduziert werden⁶⁾. *Bacterium mannitolpocum*, *Bact. Gayoni*, *Bact. intermedium* und *Bact. gracile* zersetzen stark Glucose⁷⁾. Durch die parasitischen Mikroben, *Diplococcus lymantriae*, der Raupen von *Lymantria dispar* werden alle Zucker und Zuckeralkohole außer Dulcitol unter Bildung von Säuren energisch vergoren⁸⁾. Wird durch *Bacillus prodigiosus* bei der Bildung und Vergärung der Ameisensäure am besten ausgenutzt⁹⁾. Wird von *Bacillus sporogenes* unter Bildung von Säure angegriffen¹⁰⁾. Bildung von Säuren durch *Bacillus phenologenes* in Peptonwasser mit Glucose usw.¹¹⁾. Bei der Einwirkung von *Bacillus coli communis* auf Glucose ließ sich Acetaldehyd nachweisen. Ein auf Natriumchloracetat gezüchteter Stamm hatte die Fähigkeit, Acetaldehyd in nachweisbarer Menge zu bilden, verloren. Es ist wahrscheinlich, daß der Acetaldehyd ein primäres Gärungsprodukt ist und daß der Alkoholbildungsprozeß durch *B. coli communis* analog ist der alkoholischen Gärung durch die Hefezymase und den in den Blättern der höheren Pflanzen vor sich gehenden Prozessen¹²⁾. Künstlich ausgewählte Stämme von *Bacillus coli communis* erzeugten im Vergleich mit den Ausgangsstämmen aus Glucose mehr Milchsäure, aber weniger Alkohol, Essigsäure und Ameisensäure. Die künstlich ausgewählten Stämme haben demnach die Enzyme, welche die in der Bildung von Alkohol und Essigsäure bestehende Endwirkung bewirken, nicht verloren; aber der Prozeß der künstlichen Auswahl führt zu einer Verminderung oder gänzlichen Abwesenheit des reduzierenden Mechanismus in der Zelle, so daß eine Zwischensubstanz, von welcher Ameisensäure und der Vorläufer von Alkohol und Essigsäure sich ableiten, nicht mehr leicht zersetzt werden kann¹³⁾. Bei der Vergärung mit *Bacterium coli*, durch Erreger der Ruhr und des Gasbrandes entsteht als Zwischenstufe ebenfalls Acetaldehyd¹⁴⁾. — *Bact. coli communis* durch eine Lösung von K_2SO_4 in Emulsionsform gebracht, vergärt in einer Menge, die 1 g Trockensubstanz entspricht, 40 g Glucose in 48 Stunden. Es entstehen verhältnismäßig mehr Alkohol, Essigsäure und Bernsteinsäure, dagegen weniger Milchsäure. Die Enzyme, die die Zersetzung der Glucose bewirken, sind auch bei der Zersetzung des Mannits wirksam. In den Zersetzungsprodukten ist aber ein quantitativer Unterschied. Doch je vollständiger das Wachstum der Bakterien und die daraus sich ergebende Änderung der Enzyme

¹⁾ Bj. Palm, *Biochem. Zeitschr.* **67**, 209—220 [1914];

²⁾ A. Paillot, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **163**, 531—534 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 260.

³⁾ Paul Durand, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **84**, 982—983 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 1131.

⁴⁾ F. d'Hérelle, *Annales de l'Inst. Pasteur* **30**, 145—147 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, II, 26.

⁵⁾ W. Bobilioff-Preisser, *Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk.*, II. Abt. **46**, 390—426 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, II, 1052.

⁶⁾ Horace B. Speakman, *Journ. of Biolog. Chem.* **41**, 319 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 153.

⁷⁾ H. Müller-Thurgau u. A. Osterwalder, *Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk.*, II. Abt. **48**, 1 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1918**, I, 224.

⁸⁾ A. Paillot, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **164**, 525—527 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 114.

⁹⁾ Hartwig Franzen u. F. Egger, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **90**, 311—354 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 2010.

¹⁰⁾ E. Vaucher u. F. Guérin, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **81**, 362—364 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, I, 379.

¹¹⁾ Albert Berthelot, *Annales de l'Inst. Pasteur* **32**, 17—36 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 130.

¹²⁾ Egeston Charles Grey, *Biochem. Journ.* **7**, 359—362 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 564.

¹³⁾ Egeston Charles Grey, *Proc. of the roy. soc. of London, Serie B* **87**, 472—484 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 576.

¹⁴⁾ C. Neuberg u. F. F. Nord, *Biochem. Zeitschr.* **96**, 133 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1919**, III, 683.

ausgeschlossen, um so vollständiger müssen sich die Gärprodukte von Mannit und Glucose nähern, mit dem einzigen Unterschiede, daß ein Teil der bei Glucose erhaltenen Essigsäure im Falle des Mannits durch Alkohol vertreten wird¹⁾. Die Zersetzung der Glucose durch die Emulsion von *Bact. coli communis* verläuft in mehreren Phasen. In der ersten, die durch schnelles Absterben der Zellen charakterisiert ist, wurde keine Milchsäure gebildet, der Zucker verwandelte sich in Alkohol, Ameisensäure, Essigsäure und Bernsteinsäure. In der zweiten Periode, mit einer schnellen Vermehrung der Zellen, erfolgt eine Bildung von Milchsäure bis zu 70% des verbrauchten Zuckers. Während der Bakterienvermehrung findet sich Umwandlung der Glucose in eine komplexere Substanz, die erst nach Hydrolyse Kupferlösung reduziert²⁾.

Bei Gegenwart von Glucose sind für die Entwicklung und Lebensäußerungen des *Coli-bacillus* charakteristisch: die schnelle und regelmäßige Vermehrung bis zu einer Grenzdichte der Kultur, die Gasbildung, die Säureproduktion, der schnelle Verlust der Lebensfähigkeit. Bei einer Grenzkonzentration von mehr als 10 oder 15 g Glucose im Liter hört diese typische Wirkung auf und macht andersartigen Entwicklungen Platz. Bei einer Konzentration von 4—0,5 g pro Mille ist die Gasentwicklung noch erhalten, bei niedrigerer verschwindet auch sie. Steht wenig Glucose zur Verfügung, so verbrauchen sie die Bacillen und entwickeln weiter, wie in zuckerfreien Lösungen, indem sie statt Säure Alkali produzieren. *Bacillus coli* vermehrt sich bei Gegenwart von Glucose regelmäßig und konstant, bei einer bestimmten Dichte hört die Vermehrung plötzlich auf. Ohne Glucose ist die Vermehrung langsamer, doch kommt es nicht zu einer plötzlichen Unterbrechung und führt zu höheren Keimdichten. Die Gasentwicklung tritt in der glucosehaltigen Lösung auf, wo die Entwicklung aufhört und dauert 10 Stunden. Die Säurebildung beginnt kurz vorher und dauert lange nach dem Schluß der Gasbildung. Die Vitalität der Bacillen in Glucose ist vermindert³⁾. Läßt man Glucose durch *Bact. coli communis* in Gegenwart von ameisen-saurem Calcium vergären, so wird die Bildung von Kohlensäure und Wasserstoff stark vermehrt⁴⁾. Einige Stämme coliartiger Bakterien aus Grabenwasser, die zunächst Glucose nur bei 37° vergoren, erwarben nach längerer Fortzüchtung in Glucosepeptonwasser die Fähigkeit, dies auch bei 46° zu tun⁵⁾.

Wie die Bakterien der Gruppe des *Bacillus subtilis* vermögen auch die Staphylokokken und Tetragene die Kohlenhydrate, z. B. die Glucose, unter Bildung von Butylenglykol zu vergären. Die letztgenannten Mikroben greifen die Kohlenhydrate nur langsam an und entwickeln sich nur bei reichlicher N-Nahrung. Der Nachweis des Butylenglykols gelang nur unvollkommen, dagegen ließ sich dessen Umwandlungsprodukt, das Acetylmethylcarbinol, mit Sicherheit identifizieren⁶⁾.

Das Verhalten verschiedener Bakterien gegen Glucose zeigt folgende Zusammenstellung⁷⁾:

Die Abkürzungen bedeuten: + = Säurebildung, — = Alkalibildung, g = Gasbildung.

<i>B. diphtheriae</i>	+	<i>B. dysenteriae</i> , Flexner	+
<i>B. dysenteriae</i> , Shiga	+	<i>B. typhosus</i>	+
<i>B. alkaligenes</i>	—	Slimy 53 d—53 d I.	g
<i>B. cuniculicida</i>	+	<i>Vibrio cholera</i>	+
<i>B. paratyphosus</i> - α	g	<i>Vibrio cholera</i> F. und P.	+
<i>B. paratyphosus</i> - β	g	<i>Vibrio cholera</i> Nassac	+
Morgan bac.	g	<i>Vibrio cholera</i> H/61	—
<i>B. coli</i> (gewöhnliche Art)	g	<i>Vibrio cholera</i> H/120	—
<i>B. coli</i> (Rohrzucker vergärende Form)	g	<i>Vibrio cholera</i> Metschnikovi	+

¹⁾ Egeston Charles Grey, Proc. of the roy. soc. of London, Serie B **90**, 75—92 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 94.

²⁾ Egeston Charles Grey, Proc. of the roy. soc. of London, Serie B **90**, 92—106 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 95.

³⁾ A. Besson, A. Ranque u. Ch. Senez, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **82**, 76—78 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 961.

⁴⁾ Egeston Charles Grey, Proc. of the roy. soc. of London, Serie B **91**, 294 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 640.

⁵⁾ G. Grijns, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt., **86**, 173 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 914.

⁶⁾ M. Lemoigne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **157**, 653—655 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 2054.

⁷⁾ Arthur J. Kendall, Alexander A. Day u. Arthur W. Walker, Journ. of Amer. Chem. Soc. **35**, 1201—1249 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1693.

B. cloacae.	g	B. mesentericus	+
B. proteus.	g	B. alvei	+
B. mucosus capsulatus I.	g	B. anthracis	+
B. mucosus capsulatus II. III.	g	Streptococcus pyogenes	+
B. mucosus (Pfeiffer)	g	Staphylococcus pyogenes	+
B. lactis aerogenes (Chicago)	g	Mic. tetragenus	+
B. lactis aerogenes IV.	g	Mic. melitensis	+
Slimy 6d—6d I.	g	Mic. zymogenes	+

Die Symbioten der Säugetiere und Vögel bewirken die Umwandlung von Glucose in geeignete Nährmittel, wobei u. a. Acetylmethylcarbinol $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, zuweilen auch 2, 3-Butylenglykol, gebildet wird¹⁾.

Die Wirkung der Mikroben auf Glucose²⁾: 1. Unwirksame Mikroben, die Glucose nicht angreifen; 2. Mikroben, die ohne Entwicklung von Gas angreifen; 3. Mikroben, die sie mit Entwicklung von Gas angreifen. Nährböden: Schrägagarröhren mit Fleischbrühepeptonlactmusagar und 3proz. Peptonwasser; Glucose zu 1,5% zugefügt.

Untersuchte Bacillen	Agar	Peptonwasser	
	Umschlag	Umschlag	Gas
B. faecalis alkaligenes	0	0	0
B. pyocyaneus	0	0	0
B. Shiga	+	+	0
B. Hiss	+	+	0
B. Flexner	+	+	0
B. Typhi	+	+	0
B. Cholerae	+	+	0
B. Proteus	+	+	+
B. Paratyphi A	+	+	+
B. Paratyphi B	+	+	+
B. coli	+	+	+

Wird durch *Bacillus lactis fermentans* unter Bildung von Kohlensäure, Wasserstoff, Alkohol, 2, 3-Butylenglykol, Acetylmethylcarbinol, Essigsäure und Ameisensäure vergoren³⁾. Glucose wird durch *Bacillus lactis aerogenes*, der wegen seines Auftretens im Menschendarm von besonderem Interesse ist, unter intermediärer Bildung von Acetaldehyd zerlegt. Na_2SO_3 wirkte dabei günstiger als Calciumsulfid⁴⁾. Verhalten gegen pentosezerstörende Bakterien⁵⁾. *Bacterium acetaethylicum* bildet aus 2proz. Glucoselösung unter Zusatz von 1% Pepton und 2% CaCO_3 zur Bindung entstehender Ameisensäure 9—10% Aceton und 22—23% Alkohol⁶⁾.

Vom Wesen der alkoholischen Gärung und anderer Zuckerspaltungen (zusammenfassender Vortrag)⁷⁾. Es lassen sich drei Vergärungsformen des Zuckers unterscheiden: 1. Die gewöhnliche alkoholische Gärung; 2. die Acetaldehydglycerinspaltung; 3. Zerfall des Zuckers in Essigsäure und Äthylalkohol einerseits, Glycerin andererseits⁸⁾.

¹⁾ Paul Portier u. Henri Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **167**, 94—96 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 834.

²⁾ A. Besson, A. Ranque u. Ch. Senez, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 930—933 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 663.

³⁾ Ruot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **157**, 297—299 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1160.

⁴⁾ C. Neuberg, F. F. Ford u. E. Wolff, Biochem. Zeitschr. **112**, 144—150 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 375.

⁵⁾ E. B. Fred, W. H. Peterson u. Andrey Davenport, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 175 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 670. — W. H. Peterson u. E. B. Fred, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 273 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 670.

⁶⁾ John H. Northrop, Lauren H. Ashe u. R. R. Morgan, Journ. of industr. a. engin. chem. **11**, 723—727 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 718.

⁷⁾ Carl Neuberg u. Julius Hirsch, Berliner klin. Wochenschr. **58**, 956—957 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 960.

⁸⁾ Carl Neuberg, Chem.-Ztg. **44**, 9—11 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 268.

Lebedev¹⁾ behandelt, die Veröffentlichungen von M. Oppenheimer²⁾, Palladin und Sabinin³⁾ beantwortend, die Frage, ob die Milchsäure ein Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung sei, daß die Zersetzung von Milchsäure in Brenztraubensäure, CO₂ und Essigsäure durch die Reduktase der Hefe in Gegenwart von Methylenblau nicht nur in neutraler, sondern noch stärker in saurer Lösung erfolgt. Ohne Methylenblau geschieht dies ohne Bildung von Aldehyd, aber unter Bildung von Säuren, wahrscheinlich vorwiegend Essigsäure. Die Alkoholbildung war zweifelhaft und wenn, so war seine Menge ein Drittel der entbundenen Menge CO₂. Die gebildete Menge Aldehyd war unabhängig von der Entfärbung des Methylenblaus und machte nur einen sehr geringen Teil der verbrauchten Säure aus. Wird die Alkoholmenge, die sich aus Milchsäure in Gegenwart von Brenztraubensäure unter dem Einfluß von bei 35° getrockneter Hefe bildet, bestimmt, so zeigt sich, daß dabei wohl ein Teil der Kohlensäure in Milchsäure verwandelt war, aber in sehr geringem Maße. Der Quotient CO₂ : C₂H₆O ist dabei 8 : 1. Dagegen wird Brenztraubenaldehyd durch Hefe, unter Bildung von fast gleichen Mengen Alkohol und CO₂, vergoren, wenn seine Konzentration 1,5% nicht übersteigt. In Gegenwart von Methylenblau bildet sich daraus Acetaldehyd, stärker als aus Milchsäure. In biochemischen Prozessen entsteht diese aus Brenztraubenaldehyd, so könnte man eher dieses als Zwischenprodukt der Gärung betrachten. Untersuchungen von Lebedev, Palladin und Polonsky zeigen, daß die Wirkung von Carboxylase von der der Zymase nicht abhängt. Lebedev zeigte, daß seine Hefe Apfelsäure in CO₂ und Milchsäure zerlegte und daß hierbei in Gegenwart von Methylenblau Acetaldehyd gebildet wurde. Die Zerlegung der Brenztraubensäure betreffend behauptet Lebedev, eine direkte Oxydation oder Bildung von Kondensationsprodukten annehmen zu müssen. Er fand noch, daß Glycerinsäure sich durch die Hefe in Aldehyd, Kohlensäure und Wasser zersetzte und daß sie hier mehr Aldehyd als im Falle von Brenztraubensäure enthält. Die Annahme aber, daß Brenztraubensäure selbst ein direktes Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung sei, bereitet noch große Schwierigkeiten⁴⁾.

Auf das Verhältnis von Zuckergärung und Zuckerassimilation dürften folgende Faktoren von Einfluß sein: Zutritt von Luft, fraktionierter Zuckersatz, die N-Ernährung, Zugabe von Alkali. Wiederholter Zusatz des Zuckers erwies sich als förderlich. Als N-Quelle ist Harnstoff geeigneter als NH₃. Die Assimilation wird begünstigt durch Verwendung von Rohrzucker statt Glucose. Freies KOH bei 0,01% wirkt günstig⁴⁾.

Bisher haben Neuberg und Mitarbeiter drei Klassen von Aktivatoren der Gärung aufgefunden⁵⁾. 1. Die als Zwischenprodukte bei der Zuckerzersetzung auftretende Brenztraubensäure und den Acetaldehyd sowie zahlreiche andere Aldehyde und α -Ketosäuren; 2. andere reduzierbare Substanzen, wie Thioaldehyde, Disulfide, Ketone, Diketone, Chinone, Nitro-, Nitroso- und Hydroxylaminokörper und viele anorganische Materialien, die aus einer Oxyd- und einer Oxydulstufe oder in Hydride übergehen können; 3. vitaminhaltige Substanzen, deren beschleunigende Wirkung aber zum Teil auch von chemisch bereits definierten Substanzen herrühren kann, die normalerweise in den Organismen auftreten und mit in die vitaminhaltigen Extrakte übergegangen sind.

Es zeigte sich, daß sowohl Purinderivate als solche in der Form von Nucleosiden starke Aktivatoren der Gärung sind, so: Adenin, Hypoxanthin, Xanthin, Guanin, Heteroxanthin, 8-Methylxanthin, Paraxanthin, 1, 7-Dimethylxanthin, Theobromin, Theophyllin, Caffein, Tetramethylxanthin, Trichlortetramethylxanthin, Tetrachlortetramethylxanthin, Adenosin und Guanosin. — Nicht so regelmäßig und stark wirkten die Nucleinsäuren wie Hefenuclein-, Milznuclcin-, Thymusnuclein- und Inosinsäure, und Nucleinsäure aus Fischsperma. Deutlichen Einfluß übten Alloxanthin, Mesoxalsäure und Allantoin aus. — Harnsäure und ihre Salze wirken beschleunigend. — Saponine wie Cyclamin, Digitonin, Verodigen, Saponin beschleunigen die zellfreie Gärung. Bei den Versuchen war eine Wirkung auf Zellen ausgeschlossen⁵⁾.

Die aktivierende Wirkung der Aldehyde beruht auf ihrer Fähigkeit, zu den entsprechenden Alkoholen reduziert zu werden und dadurch als Wasserstoffreceptoren zu dienen. Bei der Gärung zeigen deshalb auch andere hydrierbare Verbindungen eine stimulierende Wirkung. So

¹⁾ Lebedev, Journ. Microbiol. **2**, 305; Journ. russ. phys.-chem. Gesellschaft **48**, 725; Biochem. Journ. **11**, 189—196 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 52.

²⁾ M. Oppenheimer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **89**, 450 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1018.

³⁾ Sabinin, Biochem. Journ. **10**, 183 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 23.

⁴⁾ Th. Bokorny, Allg. Brauer- u. Hopfenzgt. **57**, 477—480 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 23.

⁵⁾ Carl Neuberg, Elsa Reinfurth u. Marta Sandberg, Biochem. Zeitschr. **121**, 215—234 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1327.

wirken aktivierend auch die phytochemisch reduzierbaren Ketone und Diketone. Die Wirkungsstärke der Aldehyde erreichen sie aber nicht. Auch die (phytochemisch reduzierbaren) Verbindungen wie: Nitrobenzol, o-Nitrotoluol, Nitromethan, Äthyldisulfid, Cystin und Natriumhyposulfit wirken aktivierend. Die Ergebnisse sprechen gegen die Ansicht von Wo. Ostwald von der ausschlaggebenden Bedeutung physikalischer Änderungen für die Beschleunigungswirkung. — Von anderen Stoffen dürfte die Wirkung auf die Gärung von Methyleneblau eine indirekte sein. Mehrwertige Alkohole zeigen ebenfalls eine günstige Wirkung¹⁾. Bei d-Glucose zeigten Versuche, daß α -Ketosäuren und Aldehyde jeder Art sehr große aktivierende Wirkung bei der Vergärung haben²⁾. Neuberg³⁾ und Schwenk⁴⁾ beweisen nicht nur, daß die α -Ketosäuren als Aktivatoren wirken, sondern daß ihre Spaltungsprodukte, die Aldehyde, ebenfalls aktivieren. Von 38 untersuchten Aldehyden aus den verschiedensten Reihen zeigte nur Vanillin keine aktivierende Wirkung. Am besten zeigte sich dies bei der Gärung mit Hefemacerations-saft, bei 15—20° innerhalb $1\frac{1}{2}$ —2 $\frac{1}{2}$ Stunden. Bei Gemischen ist die aktivierende Wirkung vielleicht noch stärker. Sie ist bei d-Glucose, d-Mannose und d-Fructose vorhanden. Bei zu starken Unterhefensäften muß verdünnt werden, um den Einfluß der Aldehyde resp. ihrer Salze gut beobachten zu können. Ketone haben diese Wirkung gar nicht, hemmen eher; ebenso Zusätze, die Aldehyde binden können, heben deren Wirkung auf. Auf die Aldehyde können die von Neuberg und Schwenk auf die α -Ketosäuren entwickelten Anschauungen über die Beziehungen zum Koferment der Hefe übertragen werden⁵⁾. Daß die Gegenwart von K_2HPO_4 für den Eintritt der künstlichen Aktivatorwirkung erforderlich sei, bestätigte ebenfalls diese Anschauungen⁶⁾).

Arsenat beeinflusst die Wirkung des Acetaldehyds auf die Vergärung von Glucose in Gegenwart von Phosphat durch Hefesaft nicht; steigert aber bei Verwendung von Zymin. Acetaldehyd wirkt etwa 50 mal so stark „induzierend“ auf die Gärung in Mischungen von Glucose und überschüssigem Phosphat. Methyleneblau verhält sich in allen Fällen ähnlich dem Acetaldehyd⁷⁾. — Versuche zur Aufklärung der Wirkung von Pyruvaten, Aldehyden und Methyleneblau auf die Vergärung von Glucose durch Hefesaft und Zymin in Gegenwart von Phosphat lieferten folgende Ergebnisse: Ohne Phosphat keine merkliche Beschleunigung, mit Phosphat in einer Menge, die ohne Aldehyd oder Ketosäure nur allmähliches Ansteigen der Gärungsgeschwindigkeit zum Maximum verursacht, erhebliche Verminderung der zur Erreichung dieses Maximums erforderlichen Zeit und erheblich größerer Betrag desselben. Verminderung nach vollständiger Esterifizierung des Phosphats ungefähr wie sonst. Größere Gaben von Methyleneblau wirken hemmend⁸⁾. Cyclamin und Saponin beschleunigen die zellfreie Gärung⁹⁾.

Nach Vergärung einer Glucoselösung in Gegenwart von Hydroxylaminchlorhydrat konnten in der vergorenen Lösung mit Methylphenylhydrazin sehr geringe Mengen von wahrscheinlich Dioxyacetonmethylphenylsazon erhalten werden. — Eine mit H_2O_2 bei Gegenwart von $FeSO_4$ oxydierte Glycerinlösung, die als Dioxyaceton anzusprechen ist, entwickelt auf Zusatz von mit Säure gereinigter Tierkohle Kohlensäure. Das Destillat enthält wahrscheinlich Alkohol. Reines kristallisiertes Dioxyaceton wird von Tierkohle nicht „vergoren“, ebenso wenig wie von Hefe. Dagegen erhält man durch vorsichtige Oxydation des Dioxyacetons mit H_2O_2 und $FeSO_4$ eine vergärbare Lösung. Es wird angenommen, daß Dioxyaceton zunächst zu einer „vergärbaren Modifikation“ oder einer neuen Verbindung umgewandelt wird, und daß diese „Dioxyaceton-modifikation“ auch bei der alkoholischen Gärung des Traubenzuckers das erste Zwischenprodukt darstellt¹⁰⁾.

¹⁾ Carl Neuberg u. Marta Ehrlich, *Biochem. Zeitschr.* **101**, 276—318 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 535.

²⁾ Carl Neuberg, *Biochem. Zeitschr.* **88**, 145—204 [1918]; *Sitzungsber. kgl. preuß. Akad. Wiss. Berlin* **1918**, 588—608; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 388.

³⁾ Carl Neuberg, *Biochem. Zeitschr.* **71**, 1 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1915**, II, 908.

⁴⁾ Neuberg u. Schwenk, *Biochem. Zeitschr.* **71**, 135 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1915**, II, 911.

⁵⁾ Harden, *Biochem. Journ.* **11**, 64 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 239.

⁶⁾ Meyerhof, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **101**, 165 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, I, 845.

⁷⁾ A. Harden u. F. R. Henley, *Biochem. Journ.* **15**, 175 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 233.

⁸⁾ Arthur Harden u. Francis R. Henley, *Biochem. Journ.* **14**, 642—653 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 37.

⁹⁾ Carl Neuberg, Elsa Reinfurth u. Marta Sandberg, *Biochem. Zeitschr.* **121**, 215—234 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 1327.

¹⁰⁾ P. Boysen-Jensen, *Biochem. Zeitschr.* **58**, 451—466 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 1007.

Bei Abwesenheit von Zinkchlorid ist die Vergärung von Zucker durch die gleiche Menge von Trockensaft nach 48 Stunden beendet; das Verhältnis $\text{CO}_2 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ entspricht der Gleichung der alkoholischen Gärung. Bei Zusatz von 0,5 g Zinkchlorid auf je 10 g Hefe wird nicht nur die Bildung der Endprodukte der Gärung, sondern auch die primäre Zuckerspaltung gehemmt, aber nicht in gleichem Maße. Die Zuckerspaltung erfolgt bedeutend schneller als die Bildung von CO_2 und Alkohol; des weiteren werden von der Gesamtmenge des verschwundenen Zuckers nur etwa 80% in den Endprodukten der Gärung wiedergefunden. Das Verhältnis $\text{CO}_2 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ entspricht nicht der Gleichung der alkoholischen Gärung. Bei Zusatz von 1,2 g ZnCl_2 auf je 10 g Hefe wird der Zuckerabbau vollkommen eingestellt. Bei Anwendung von Hefanol wird in Gegenwart von ZnCl_2 nur die Hälfte des zerlegten Zuckers total zu CO_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ vergoren. Für die Deutung ist anzunehmen, daß der nicht total zu CO_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ vergorene Zucker in die intermediären Produkte der Gärung, vor allem Acetaldehyd übergegangen ist. — Durch Zusatz von 1 g Methylenblau auf je 10 g Hefe wird die Energie der Gärung weniger herabgesetzt als durch Zusatz von 0,3 g ZnCl_2 . Eine beträchtliche Menge des zerlegten Zuckers geht bei Zusatz von Methylenblau nicht in die Endprodukte der Gärung über; das Verhältnis $\text{CO}_2 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bleibt dem theoretischen Wert sehr nahe. — Parallel mit der starken Hemmung von CO_2 -Produktion durch ZnCl_2 findet Bildung von Acetaldehyd statt. Die Einwirkung verschiedener Zinksalze auf die Aldehydbildung war für Zinkphosphat sehr schwach, für ZnCO_3 schwach, für Zinkacetat mittelstark, für ZnSO_4 und ZnCl_2 stark, für ZnBr_2 und ZnJ_2 sehr stark¹⁾.

Frisch gewaschene Brauereihefe wurde zu einer 10proz. Glucoselösung zugesetzt. Als lebhaft Gärung eingetreten war, fügte man im Laufe von 6 Stunden eine gesättigte wässrige Lösung von Phenylglyoxal hinzu. Nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur waren im Reaktionsprodukt Benzoylcarbinol ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{OH})$), 1-Mandelsäure, Benzylalkohol, Benzaldehyd und Phenylbrenztraubensäure nachzuweisen²⁾.

Bei der alkoholischen Gärung entziehen sich etwa 6% des angewendeten Zuckers der Gay-Lussacschen Gleichung³⁾. Der Verlust setzt sich aus Glycerin, Bernsteinsäure und höheren Alkoholen und aus der Hefe selbst zusammen. Es wurde untersucht, unter welchen ökonomischen Bedingungen die braunen exotischen Zucker, welche von den Nahrungsmitteln für die Hefe entblößt sind, Alkohol liefern können, d. h. ob der Alkoholverlust konstant ist oder mit dem Wert der der Hefe gelieferten Nahrungsmittel schwankt. Als Verlust wird alles gerechnet, was nicht Äthylalkohol und CO_2 ist. Nach den Versuchsergebnissen kann man 4 Fälle unterscheiden: I. In einer an Kohlenstoffverbindungen, Stickstoff- und Mineralverbindungen reichen Zuckerlösung entwickeln sich die Hefezellen auf Kosten der Nährmittel und nicht des Zuckers; als Verlust ist die Differenz zwischen der angewandten Rohrzuckermenge und der Summe Alkohol + CO_2 anzusehen, er ist gering: auf 1 g gesammelte Hefe 2,5—4,4. Die Gärung verläuft schnell, die Menge der gebildeten Hefe ist hoch (1,5—4,6% des Zuckers). II. Wenn die Hefe als Nahrungsmittel nur Zucker und Salze vorfindet, verläuft die Gärung dreimal so langsam, die Hefemenge beträgt 0,9% des Zuckers, der Verlust 14,6—17,5 auf 1 g Hefe. Zusatz von organischen Säuren verlangsamt die Bildung der Hefe und vermehrt den Verlust. III. In einer ausschließlich salzhaltigen Nährbouillon, die an Stelle des Ammoniumsulfats äquivalente Stickstoffmengen in Form von Asparagin oder Harnstoff enthält, steigt die Hefemenge (1,1—1,8%) und (8,5—11,1) vermindert sich der Verlust, doch nicht so weit, wie bei Gegenwart von Proteinen. IV. Sind außer den Mineralsalzen und Ammoniumsulfat Kohlenstoffverbindungen (Gummi arabicum, Tannin, humusartige Substanzen oder die Farbstoffe des braunen Zuckers) vorhanden, so tritt schnelle Gärung, hohe Hefenausbeute (2,4—3,3%) und geringer Verlust ein (4,0—7,4). Rohrzucker ist ein schlechter Nährstoff für Hefe, in seiner Gegenwart werden Ammoniumsalze nur mühsam in Protein umgewandelt. Dem Zucker muß man leichter assimilierbare Kohlenstoffverbindungen zusetzen. Der Verlust dient als Maßstab für den Wert der Nährmittel für die Hefe³⁾.

Glucose wird auch bei einer Alkalinität von $p_{\text{H}} = 8$ gleichschnell vergoren⁴⁾. Bei genau gemessener und konstant gehaltener Alkalinität ($p_{\text{H}} = 8$) entstehen bei einer

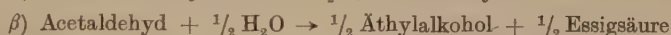
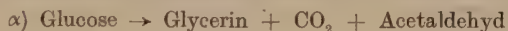
¹⁾ S. Kostytschew u. A. Scheloumow, Zeitschr. f. physiol. Chemie **85**, 493—506 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 601.

²⁾ H. D. Dakin, Journ. of Biolog. Chem. **18**, 91 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 581.

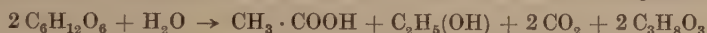
³⁾ L. Lindet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **164**, 58—61 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 109—110.

⁴⁾ H. Euler u. O. Svanberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **105**, 187—239 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 684.

Oberhefe und einer *Torula* Alkohol und CO_2 in äquivalenten Mengen, und zwar für beide Produkte im Mittel 30–33% vom vergorenen Zucker. Die verschiedene Schnelligkeit, mit der die einzelnen Zuckerarten vergoren werden, beruht darauf, daß von hydrolysierenden Enzymen wohl die Invertase, nicht aber die Maltase bei $p_{\text{H}} = 8$ wirksam ist. — Die Wirkung von Giften auf die Hefegärung ist in alkalischer Lösung vielfach eine andere als bei normaler Acidität, besonders wo sich Unterschiede zwischen den Wirkungen der Ionen und der nicht dissoziierten Moleküle geltend machen. Der Zuwachs der Zellenzahl wurde bei verschiedenen Hefen bei Konzentrationen zwischen $p_{\text{H}} = 7,3$ und $p_{\text{H}} = 8,5$ aufgehoben. Bei einem bestimmten Alkalinitätsgrad der Gärungsflüssigkeit, wobei die Konzentration der Hydroxylionen von wesentlicher Bedeutung ist, wird die Zuckergärung durch Hefe qualitativ verändert, indem die Kohlensäurebildung während der Gärung vollständig unterdrückt werden kann. Die die Alkalinität hervorrufende Menge des Phosphatgemisches ($\frac{1}{3}\text{n-NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$) hängt von der Menge des vorhandenen Zuckers ab. — Kohlensäurefreie Gärung kann auch bei Abwesenheit von Phosphationen erzielt werden, wenn die erforderliche Hydroxylionenkonzentration durch vorsichtige Zugabe von verdünnter NaOH herbeigeführt wird. Der Angriffspunkt der Hydroxylionen, welche eine Änderung des Verlaufs der Glucolyse bewirken, befindet sich am Glucosemolekül¹⁾. In alkalischer Lösung geht die Gärung ganz glatt vor sich²⁾. Ansätze mit 5% Zucker zeigten bei Zugabe von $\frac{1}{10}$ Volumen Alkalisatorlösung und 10% Toluol völlige Vergärung bei Gesamtalkalinität von 0,1–0,2 m an Carbonat, Borat und Phosphat, bis 0,02 m bei Sulfiten. Sehr viel höhere Alkalimengen werden aber vertragen, wenn der Alkalisator (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_3PO_4 , K_2SO_3 , Na_2SO_3 , KBO_2) erst bei Beginn der Gärung zugefügt wird. Es kann dann rund bis 4,8% K_2CO_3 oder 0,79% K_2SO_3 Menge gegangen werden. In diesem Verhältnis sogar geben diese Alkalisatoren — erst bei Beginn der Gärung zugegeben — keine Niederschläge. Die Alkalimenge, also die Hydroxylsäurekonzentration beeinflusst die Vorgänge der Gärung, vor Beginn des Freiwerdens der Kohlensäure; in den Gärungsprodukten wurde eine quantitative Verschiebung gefunden, weniger Alkohol, mehr Aldehyd, außerdem entstehen neue Produkte, z. B. Trimethylenglykol²⁾. Phosphatzusatz zur Gärflüssigkeit verzögert die Gärung der Glucose in alkalischer Lösung³⁾. Über den Verlauf der alkoholischen Gärung bei alkalischer Reaktion haben Neuberg und Hirsch⁴⁾ Versuche angestellt. — Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Gärversuche in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Dikaliumhydrophosphat, Trinatriumphosphat, Dinatriumhydrophosphat und Gemischen von Natriumdihydrophosphat und Dinatriumhydrophosphat, ferner von Magnesiumoxyd, Zinkhydroxyd haben gezeigt, daß in allen Fällen Essigsäure und Glycerin im Verhältnis von 1 : 2 Mol. entstehen nach folgender Gleichung⁵⁾:



Zur Frage der Acetaldehydbildung bei der alkoholischen Gärung⁶⁾. Leitet man durch gärkräftigen Macerationssaft, Zucker und Phosphatgemisch bei etwa 35° Badtemperatur und unter 35–40 mm Druck 3–5 Stunden lang einen Luftstrom, so enthalten die abgehenden Gase kleine Mengen Acetaldehyd, der durch Kondensation aufgefangen werden kann. Beim Arbeiten in Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre bleibt die Aldehydbildung aus. Arbeitet man jedoch mit Sauerstoff, so wird relativ viel Acetaldehyd gebildet. Es scheint, daß immer, wenn die wirksamen Enzyme der Hefe mit gärenden Zuckerlösungen, d. h. offenbar mit Äthylalkohol, bei gleichzeitiger Luftanwesenheit zusammentreffen, Aldehyd entsteht. Acetaldehyd ist demnach kein intermediäres Gärungsprodukt, sondern bildet sich höchstwahrscheinlich erst sekundär

¹⁾ Gerson G. Wilenko, Zeitschr. f. physiol. Chemie **98**, 255–263 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 895.

²⁾ C. Neuberg u. E. Färber, Biochem. Zeitschr. **78**, 238–263 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 27.

³⁾ Hans v. Euler u. Olof Svanberg, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 3, 28 S. [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1060.

⁴⁾ Carl Neuberg u. Julius Hirsch, Biochem. Zeitschr. **96**, 175 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 683.

⁵⁾ Carl Neuberg u. Julius Hirsch, Biochem. Zeitschr. **100**, 304 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 295.

⁶⁾ S. Kostytschew, Biochem. Zeitschr. **64**, 237 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 580.

aus bereits gebildetem Äthylalkohol durch Oxydation mittels Luft. Wird der Aldehyd aus der gärenden Flüssigkeit nicht schnelligst entfernt, so wird er wieder zu Alkohol reduziert. Durch Äther kann der Aldehyd auch während der Gärung extrahiert werden, doch muß Luft stets zugegen sein. Kostytschew beobachtete bei der Gärung Acetaldehyd, wenn ZnCl_2 zugesetzt wurde, wodurch die Gärung verlangsamt, die Kohlensäureproduktion herabgesetzt und als weitere Folge genügender Luftzutritt ermöglicht wurde. Selbstgärung liefert relativ viel Aldehyd¹⁾.

Bei der Gärung von Hexosen entstehen so geringe Mengen Acetaldehyd, daß diese nicht zur Annahme berechtigen, daß sämtlicher Alkohol durch Hydrierung fertiggebildeten Aldehyds entsteht. — Auch die Aldehydbildung bei der Autolyse der Hefe hat schwerlich etwas mit der Zuckervergärung zu tun²⁾ 3). Neuberg⁴⁾ beweist, daß vorläufig chemische Feststellungen mehr zur Ergründung der Gärungsvorgänge beitragen dürften als physikalisch-chemische Betrachtungen. Es wird bezüglich der Rolle des Acetaldehyds darauf hingewiesen, daß dieser nach der Theorie bei der Abfangmethode gar nicht in größerer, sondern im Gegenteil in geringerer Menge entsteht als bei der normalen Gärung, wo er durch die Reduktion zu Alkohol beseitigt wird. Nach Ostwald⁵⁾ beweist die starke Bildung von Acetaldehyd bei der Neubergschen Abfangmethode vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes das Auftreten dieser Verbindung als notwendigen Zwischenproduktes bei der normalen Gärung nicht.

Bei den Assimilationsversuchen mit verschiedenen Hefearten wurden folgende Ergebnisse erhalten, wobei + sichere, ? zweifelhafte und — fehlende Assimilation bedeutet⁶⁾.

	Hefewasser	Asparagin- lösung	Pepton- lösung
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> . . .	+	+	+
<i>Saccharomyces Carlsbergensis</i> .	+	+	+
<i>Saccharomyces ellipsoideus</i> . .	+	+	
<i>Saccharomyces Pastorianus</i> . .	+	+	
<i>Saccharomyces turbidans</i> . . .	+		
<i>Saccharomyces Marxianus</i> . . .	+	+	+
<i>Saccharomyces fragilis</i>	+	+	
<i>Zygos Priorianus</i>	+	+	
<i>Saccharomycod. Ludwigi</i> . . .	+	+	+
<i>Debariomyces globosus</i>	+	+	
<i>Schwanniomyces occidentales</i> . .	+	+	
<i>Schizos. octosporus</i>	+	+	

Glyceringärung. Bei der Vergärung mit Hefepreß- resp. Macerationssaft bildet sich aus Traubenzucker Glycerin. Die Intensität der Glycerinbildung ist um so stärker, je schwächer die Gärkraft der angewandten Hefe resp. des Hefesaftes ist. Die Ausbeute betrug 3—12% des Zusatzes⁷⁾. Das bei der Gärung auftretende Glycerin wird als Abkömmling des Zuckers betrachtet, und zwar als ein Hydrierungsprodukt des Zuckers aus der Dreikohlenstoffreihe. Eine solche Reduktion ist nur im Zusammenhange mit einer entsprechenden Oxydation verständlich. Es wird eine Beziehung in der Weise angenommen, daß jedem als stabiles Endprodukt auftretenden Molekül Acetaldehyd ein Molekül Glycerin entsprechen muß. Wird die Reduktion des Acetaldehydes ausgeschlossen (Festlegung der Aldehydgruppe durch Bisulfit), so muß sich ein entsprechendes Reduktionsprodukt anhäufen. In der Tat ergaben die einschlägigen Versuche, daß, der Theorie entsprechend, bei der Gärung in Gegenwart von Sulfit etwa doppelt soviel Glycerin wie Acetaldehyd entsteht, so zwar, daß analytisch die Bestimmung des Acet-

¹⁾ Eduard Buchner, Kurt Langheld u. Siegfried Skraup, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2550—2555 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1246—1247.

²⁾ C. Neuberg u. S. Kerb, Biochem. Zeitschr. **58**, 158—170 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 279.

³⁾ Kostytschew u. Hübent, Zeitschr. f. physiol. Chemie **79**, 363 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1044.

⁴⁾ Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **100**, 289 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 295.

⁵⁾ Wolfgang Ostwald, Biochem. Zeitschr. **100**, 279 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 294.

⁶⁾ Alb. Klöcker, Compt. rend. du Lab. Carlsberg **14**, Nr. 7 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 16.

⁷⁾ Max Oppenheimer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **89**, 63—77 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1018.

aldehyds an Stelle derjenigen des Glycerins treten kann. Nach der für diesen Gärungsprozeß aufgestellten Gleichung:



können im günstigsten Falle 51,11% vom Gewichte des Zuckers in Glycerin umgewandelt werden. Neuberg und Reinfurth¹⁾ fanden tatsächlich bis zu 35,06%, also rund 70% der Theorie. Die bei der alkoholischen Gärung stattfindende Bildung von Glycerin aus Zucker kann nach dem von der Protol-Gesellschaft ausgenutzten Verfahren von Connstein und Lüddecke so weit gesteigert werden, daß es gelungen ist, aus 100 kg Zucker, auch in Form von Melasse, regelmäßig 20—25 kg reines Glycerin zu gewinnen²⁾. Von verschiedenen Hefearten wurde *Saccharomyces ellipsoideus* als bester Glycerinbildner befunden. Zur Bildung von Glycerin ist alkalische Reaktion erforderlich (calcinirtes Natriumcarbonat). Die günstigste Temperatur für die Gärung liegt bei 30—32°, die günstigste Konzentration der Zuckerlösung ist 17,5—20 g in 100 cm. Die vergorene Maische enthält Glycerin 3,1%, Alkohol 6,75 Raumprozent, Zucker 0,86%³⁾. Wird eine 40 proz. Zuckerlösung mit viel Hefe in Gärung versetzt und dauernd oder von Zeit zu Zeit durch Vakuum auf niedrigem Alkoholgehalt gehalten, so gewinnt man nach A. Koch mindestens 15% Glycerin vom vergorenen Zucker⁴⁾. Acetaldehyd wird bei der Glyceringärung in Form seiner Bisulfitverbindung fixiert. Er und Glycerin entstehen bei dieser Gärung in äquivalenten Mengen; außerdem bilden sich Alkohol und Kohlensäure. Erhöhung des Sulfitzusatzes bei der Gärung steigert die Ausbeute an beiden ersten (38% Glycerin max.). Auch Alkalien steigern die Ausbeute an Glycerin, aber nicht an Aldehyd. Bildung von Aldol wurde nicht nachgewiesen. Dafür, daß es nicht gelingt, durch entsprechend hohe Sulfitmengen den gesamten Zucker in Glycerin und Aldehyd umzuwandeln, wird als Grund angeführt, daß die Reaktion zwischen Sulfit und Aldehyd nicht momentan eintritt, so daß eine Konkurrenzaktion zwischen dem Sulfit und dem Enzymkomplex zustande kommen kann. Die Bisulfitverbindung der Brenztraubensäure und Glycerinsäure in Gegenwart von Sulfit erwiesen sich als gärungsfähig. Weder Brenztraubensäure noch Glycerinsäure kann die Vorstufe des Acetaldehyds in der Gärung bilden. Daß es aber eine Säure sein muß, geht aus dem Verhalten bei Gärungen in Gegenwart größerer Mengen Natriumthiosulfat hervor⁵⁾. Gegenüber Zerner wird die Beeinflussung der Ausbeute an Glycerin und Aldehyd durch die Dissoziation der Aldehyd-Bisulfitverbindungen nachgewiesen und die Bildung des Acetaldehyds aus Brenztraubensäure verteidigt⁶⁾. Verfahren zur Herstellung von Glycerin (Propantriol) aus Zucker⁷⁾. Verfahren zur Gewinnung von Glycerin durch Gärung⁸⁾.

Weitere Untersuchungen über Alkoholgärung. Den Einfluß des wechselnden Barometerstandes auf den Verlauf der alkoholischen Gärung hat Rippel⁹⁾ untersucht. — Versuche bei der Vergärung von Glucose, das Wasser durch andere Lösungsmittel zu ersetzen, ergaben, daß hierdurch die Arbeit des Fermentes stark gehemmt oder sogar ganz aufgehoben wird¹⁰⁾. Um die Bildung von Alkohol bei dem unmittelbaren Zusatze von Hefe zu Zuckerlösungen in der Kälte mit nachfolgendem Erwärmen auf 55° zwecks Inversion herbeizuführen, wird vorgeschlagen, die Hefe entweder nach Ogilvie zu der bereits auf 55° erwärmten Flüssigkeit zu setzen, oder Hefeauszüge zu verwenden. Die Bildung des Alkohols wird schneller, wenn die Flüssigkeit schon reduzierenden Zucker enthält¹¹⁾.

¹⁾ Carl Neuberg u. Elsa Reinfurth, *Biochem. Zeitschr.* **92**, 234—266 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, I, 475.

²⁾ W. Taegener, *Centralbl. f. Zuckerind.* **28**, 288—289 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, II, 455.

³⁾ J. E. Eoff u. W. V. Linder u. G. F. Bayer, *Journ. of industr. a. engin. chem.* **11**, 842 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, IV, 508.

⁴⁾ Alfred Koch, D.R.P. 331 694 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, II, 567.

⁵⁾ Ernst Zerner, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **53**, 325—334 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 389.

⁶⁾ Carl Neuberg u. Elsa Reinfurth, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **53**, 462—469 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 534.

⁷⁾ Vereinigte Chemische Werke, A.-G., Charlottenburg, D.R.P. 298 596, Kl. 12o vom 20. Mai 1916, ausg. 5. Juli 1921; *Chem. Centralbl.* **1921**, IV, 1279.

⁸⁾ Alfred Koch, Göttingen, D.R.P. 338 734, Kl. 12o vom 20. April 1917, ausg. 2. Juli 1921; *Chem. Centralbl.* **1921**, IV, 1279.

⁹⁾ August Rippel, *Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt.* **47**, 225 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1919**, I, 34.

¹⁰⁾ W. Palladin, *Biochem. Zeitschr.* **60**, 171—201 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 2192.

¹¹⁾ Gillet, *Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist.* **33**, 21—22 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 1145.

Verwendung einer Gewichtszu- und -abnahme automatisch registrierenden Wage zum Studium der Hefegärungen¹⁾. — Bei Glucose fördert höhere Konzentration die Gärung, sie erfolgt langsamer als die der Fructose²⁾.

Abderhalden²⁾ soll deshalb eine wesentlich längere Zeit für Erreichung des Gärmaximums gefunden haben, da bei der Abderhaldenschen Anordnung das auf der Wage sich befindliche Gärgesäß das entbundene CO₂ nicht sofort verliert, sondern zum erheblichen Teile infolge Übersättigung zurückhält³⁾.

Gewinnung von Äthylalkohol aus Holzabfällen; zusammenfassendes Referat⁴⁾.

F. Traetta-Mosca führte Versuche mit einem aus Dünger hergestelltem Pilze, der dem *Aspergillus glaucus* ähnlich war und gewann in der Lösung das angeblich Trioxyhexadiensäure- γ -lacton, bisher unbekannte Verbindung. Der genannte Pilz entwickelte sich am schnellsten in Fructose, langsamer in Glucose oder Rohrzuckerlösung. Die zwei ersten zeigen eine konstante Abnahme des Reduktions- und Drehungsvermögens bis 0. Rohrzuckerlösung zeigt zuerst eine Umkehrung der Rechtsdrehung in Linksdrehung und Zunahme des Reduktionsvermögens und dann Abnahme beider⁵⁾. β -, δ -Diketo adipinsäure soll sich bei dem Abbau von Zucker zu Oxalsäure intermediär bilden, und weiter hydrolytisch in Essigsäure und Oxalessigsäure zerfallen⁶⁾. Verdünnte Lösungen von verschiedenen Zuckern, deren Anwesenheit im Malz nachgewiesen ist, wurden mit Spuren von Reinhefe vergoren und die gebildeten Säuren bestimmt. Die Menge der Säure war abhängig von der Temperatur und Dauer der Gärung, sowie von der Art der Hefe. Sie betrug 1,8—3,3 g auf 100 g vergorenen Zucker, berechnet als Milchsäure. Ob Milchsäure vorliegt, wurde nicht festgestellt. Die Menge der flüchtigen Säure wechselte mit der Zuckerart⁷⁾. Wurde Glucose mit Hefepreß- resp. Macerationssaft unter Ausschluß von Milchsäurebakterien vergoren, so trat bei der alkoholischen Gärung Milchsäure als Nebenprodukt auf⁸⁾. Wird durch eine Hefe von Apulien vergoren⁹⁾. Die Hefeart *Debaryomyces Matruchoti* greift Glucose in keiner Weise an¹⁰⁾.

Die Grenzen der Alkalinität, die verschiedene Hefen vertragen können, wurde untersucht. Bei einer Hefe wurde die Bildung von Kohlensäure durch Zusatz von Alkali zur Gärflüssigkeit unterdrückt. Phosphatzusatz verzögert die Gärung in alkalischer Lösung¹¹⁾. *Penicillium oxalicum* erzeugt Oxalsäure¹²⁾.

Mit Hilfe des Neubergschen Abfangverfahrens mit sekundären Sulfiten konnte auch bei der Vergärung von Traubenzucker durch *Monilia candida*, *Mucor racemosus*, *Mucor Rouxii* und *Oidium lactis*, in geringem Grade auch bei derjenigen durch *Aspergillus cellulosa* Bildung von Acetaldehyd nachgewiesen werden¹³⁾. Ist durch *Aspergillus fumaricus* zu Fumarsäure vergärb¹⁴⁾. Wehmer hält es gegenüber F. Ehrlich¹⁵⁾ für zweifelhaft, daß bei *Rhizopus* die Fumarsäure

¹⁾ Emil Abderhalden, *Fermentforschung* **1**, 155 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1915**, I, 930.

²⁾ Emil Abderhalden, *Fermentforschung* **1**, 229 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1915**, II, 356.

³⁾ J. Giaja, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **82**, 1225—1227 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 297.

⁴⁾ G. H. Tomlinson, *Chem. trade Journ.* **63**, 103 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, II, 182. — Herstellung von Äthylalkohol aus Holzabfällen: *Engineer*, **126**, 204 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, II, 183.

⁵⁾ F. Traetta-Mosca, *Ann. chim. appl.* **1**, 477—492 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 310.

⁶⁾ Harold Raistrick u. Anne Barbara Clark, *Biochem. Journ.* **13**, 329—344 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 686.

⁷⁾ Ed. Moufang, *Zeitschr. f. d. ges. Brauereiwesen* **36**, 297—299 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1913**, II, 451.

⁸⁾ Max Oppenheimer, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **89**, 45—62 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 1018.

⁹⁾ G. Mezzadrol, *Staz. sperim. agrar. ital.* **51**, 306—311 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, II, 506.

¹⁰⁾ Grigoraki u. Peju, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **85**, 459—462 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 1037.

¹¹⁾ Hans v. Euler u. Olof Svanberg, *Arkiv f. Kemi, Min. och Geol.* **7**, Nr. 3, 28 Seiten [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 1060.

¹²⁾ James N. Currie u. Charles Tom, *Journ. of Biolog. Chem.* **22**, 287 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1915**, II, 1205.

¹³⁾ Clara Cohen, *Biochem. Zeitschr.* **112**, 139—143 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 374.

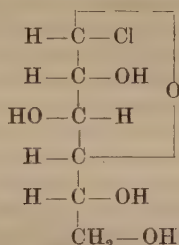
¹⁴⁾ C. Wehmer, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **51**, 1663—1668 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, I, 664.

¹⁵⁾ F. Ehrlich, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **52**, 63 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1919**, I, 664.

überhaupt aus Zucker entsteht, da die Merkmale einer Gärung fehlen. Fumarsäure dürfte anderen Prozessen entstammen¹⁾. Ein *Aspergillus glaucus* ähnlicher Pilz entwickelt sich in Glucoselösung und vergärt sie²⁾. Einfluß verschiedener Umstände und Stoffe auf die verzuckernde, alkoholbildende Kraft des *Mucor Boulard*³⁾. Auf Grund der Ergebnisse, gewonnen bei Versuchen über den Mechanismus der Oxalsäurebildung durch *Aspergillus niger*, wird für den Abbau von Zucker zu Oxalsäure mit intermediärer Bildung von β , δ -Diketoadipinsäure ein Schema entworfen. Diketoadipinsäure soll hydrolytisch in Essigsäure und Oxalessigsäure zerfallen, letztere weiterhin in Oxalsäure und Essigsäure, welche ihrerseits in jedem Falle zu Oxalsäure oxydiert wird⁴⁾. Die mit verschiedenartigen stickstofffreien Stoffen — d-Weinsäure, Glycerin und Chinasäure — ernährten Kulturen von *Aspergillus niger* erzeugen bei Sauerstoffmangel Glucose und Alkohol⁵⁾. Durch *Rhizopus Tritici* erkrankten süße Kartoffeln, entwickelten die 6,3—7,8fache Menge CO_2 als die gleiche Menge gesunder Kartoffeln. Am Ende des Versuchs war der Stärke + Rohrzucker- und Gesamtrohrzuckergehalt in den kranken Kartoffeln geringer als in den gesunden Kartoffeln. Desgleichen war auch in ersteren der Gesamtverlust an Kohlenhydraten größer als es der CO_2 -Entwicklung entsprach. Glucose wurde in Czapeks Nährlösung schnell verbraucht, wenn sie die einzige C-Quelle bildete. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Rohrzucker in der Lösung dagegen wird nur letzterer reduziert. Rohrzucker allein jedoch wurde durch den Pilz als C-Quelle nicht in erheblichem Maße ausgenutzt⁶⁾.

Verfahren zur Herstellung von Fetten aus Glucosen durch Gärung. Man vergärt zuckerhaltige Lösungen, wie Melasse, mit einer Hefe, die auf zuckerarmen Lösungen kultiviert wurde und die bei der Zersetzung von nicht assimilierbarem Zucker hauptsächlich Glycerin und Fettsäuren liefert. Zu der schwachsauren Gärflüssigkeit gibt man NH_4 -Phosphat, -tartrat oder -sulfit. Nach Beendigung der Gärung wird filtriert; das Filtrat liefert Alkohol und Schlempe, aus der das Glycerin durch Behandeln mit Amylalkohol gewonnen wird. Der vom Glycerin befreite Rückstand wird trocken destilliert und liefert Methylalkohol, Alkohol, Essigsäure usw. Die abfiltrierte Hefe enthält die Fette⁷⁾.

Derivate (Bd. VIII, S. 159). α -Glykosylchlorid; α -1-Chlorglykose⁸⁾ $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Cl}$.



Entsteht beim Eindampfen der Lösung von Glucosan in konzentrierter Salzsäure, Neutralisieren der Lösung mit Bariumcarbonat und Auskochen des eingedampften Rückstandes mit Alkohol. — Farblose durchscheinende Masse, leicht löslich in kaltem Wasser. — Chlor wird erst in der Wärme durch Silbernitrat fällbar. — Gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat α -Acetochlorglucose vom Schmelzp. 63° ; mit alkoholischer Natriumäthylatlösung α -Methylglucosid vom Schmelzp. 165° .

¹⁾ C. Wehmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 562—564 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 960.

²⁾ F. Traetta-Mosca, Giorn. chim. appl. **1**, 477—492 [1914]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 310.

³⁾ Bettinger u. Delavale, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **35**, 114 [1918]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 177.

⁴⁾ Harold Raistrick u. Anne Barbara Clark, Biochem. Journ. **13**, 329—344 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 686.

⁵⁾ S. Kostytschew, Zeitschr. f. physiol. Chemie **111**, 236—245 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1132.

⁶⁾ J. L. Weimer u. L. L. Harter, Journ. agric. research **21**, 627—635 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1250.

⁷⁾ Philippe Gaston Guignard, Franz. Pat. 523 877 vom 5. Febr. 1920, ausg. 26. Aug. 1921; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1279.

⁸⁾ Amé Pictet u. Pierre Castan, Helv. chim. acta **4**, 319 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 945.

6-Bromglucose¹⁾. Bildet sich bei der Verseifung von Acetodibromglucose mit Wasser und bei der Hydrolyse von Methyl-d-glucosid-6-bromhydrin mit Salzsäure. Konnte bisher nicht in reinem Zustande isoliert werden.

Glucosemonoschwefelsäure (Bd. II, S. 325). Eine direkte Sulfurylierung der Glucose gelingt durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure in Pyridinlösung. Wenn stets ein Überschuß von Zucker vorhanden, entstehen dabei die Monoschwefelsäureester, die in Form der Ca-Salze von normaler Zusammensetzung isoliert werden. Ca-Salz , $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{18}\text{S}_2\text{Ca} + 6\text{H}_2\text{O}$ (?), $[\alpha]_D^{20} = +44.43^\circ$ ($c = 2.183$), sehr leicht löslich in Wasser, spaltet H_2SO_4 erst bei Kochen mit HCl oder beim Erwärmen mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ab, ähnlich mit Fehlingscher Lösung, die stark reduziert wird, Pb-Acetat fällt die Lösung nicht, wohl aber Bleiessig, noch stärker Bleiessig + Ammoniak²⁾.

Hexosephosphorsäuren (Bd. II, S. 326; Bd. VIII, S. 159). Während die Esterbildung zwischen Phosphorsäure und Hexosen durch Trockenhefen oder Hefensäfte, also durch geschädigte oder abgetötete Hefen, bzw. durch überhaupt zellenfreies Material nahezu quantitativ herbeigeführt wird, konnte durch frische Hefen nur eine Bindung zu höchstens 80% erreicht werden, auch in Gegenwart von Toluol. In getrocknetem Zustande verestern die gleichen Hefen fast vollständig³⁾. Versuche von Neuberg, Färber, Levite und Schwenk⁴⁾ gaben widersprechende Resultate; Eulers⁵⁾ Versuche führten zu dem Ergebnis, daß es zwei Gruppen von Hefen gibt, von denen eine in Gegenwart von Toluol Phosphat quantitativ bindet, bei den anderen aber kaum oder gar nicht diese Verbindung entsteht. Er untersuchte 9 Hefen, die sich zur Bildung von Zymophosphat geeignet haben. Davon 5 *Saccharomyces cerevisiae*, 1 untergärige Bierhefe aus dem Berliner Institut für Gärungsgewerbe und 1 untergärige Bierhefe haben sich gleich geeignet gezeigt, wie die gewöhnlich verwendete Bierhefe H. Ein großer Überschuß an Toluol ist schädlich (Johansson⁶⁾). Nach D.R.P. 293 897 werden die Phosphorsäureester dargestellt mit gewissen *Saccharomyces*-rassen in latentem fortpflanzungsfähigem Zustande, wenn deren Gärwirkung gehemmt wird. Dies geschieht durch Zugabe von Toluol, Thymol, Chloroform, Phenol, Formaldehyd, Fluornatrium, im allgemeinen durch Protoplasma-gifte bezüglichlicherweise durch antiseptische Mittel. Die Phosphatase wird dabei kaum oder gar nicht geschwächt. Die normale Gärungsgeschwindigkeit auf $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{5}$ herunderdrückende Menge Gift entspricht am besten dem Zwecke. Durch Malz verzuickerte Stärke eignet sich zu der Darstellung der Ester am besten. Nach dem Patent kann der Phosphorsäureester dargestellt werden aus Rohrzucker, Dinatriumphosphat und einer Hefe von 30% Trockengehalt⁷⁾. Nach D.R.P. 292 818 werden gärungsfähige Materialien und anorganische Phosphate unter dem Einfluß von Hefefermenten angesetzt. Nach Bildung der Ester wird die Fähigkeit der spaltenden Fermente durch Gerbsäure verhindert. Die Lösung gibt mit CaCl_2 -Lösung und Alkohol das Ca-Salz⁸⁾. Ein Verfahren⁹⁾ ist dadurch gekennzeichnet, daß man nach vollendeter Phosphatbindung die Fermenttätigkeit statt durch Gerbsäure hier durch andere der üblichen chemischen Eiweiß-fällungsmittel, vorzugsweise durch Mineralsäuren, unterbricht⁹⁾.

Die Annahme eines besonderen Hexosephosphorsäure spaltenden (Phosphatase) und eines synthetisierenden Ferments (Phosphatase) soll den üblichen Anschauungen widersprechen¹⁰⁾.

Hexosephosphorsaures Natrium erregt die Atmung des gewaschenen Ultrafiltrations-rückstandes vom Hefemaerationsaft und der gewaschenen Acetonhefe schwächer als der betreffende Extrakt, aber in wesentlichen Punkten übereinstimmend. Glucose und Galaktose

¹⁾ E. Fischer, Burekhardt Helferich u. Paul Ostmann, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **53**, 879 [1920].

²⁾ Carl Neuberg u. Ludwig Liebermann, *Biochem. Zeitschr.* **121**, 326—332 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 1116—1117.

³⁾ C. Neuberg, E. Färber, A. Levite u. E. Schwenk, *Biochem. Zeitschr.* **83**, 244—268 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1918**, I, 123.

⁴⁾ Schwenk, *Biochem. Zeitschr.* **83**, 244 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, I, 123.

⁵⁾ Hans Euler, *Biochem. Zeitschr.* **86**, 337—342 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 53.

⁶⁾ Johansson, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **80**, 175 [1912]; *Chem. Centralbl.* **1912**, II, 1879.

⁷⁾ Aktiebolaget Astra Apotekaruls Kemiska Fabriker, D.R.P. 293 897, ausg. 28. Aug. 1916; *Chem. Centralbl.* **1916**, II, 617; Zus.-Pat. zu 264 527 *Chem. Centralbl.* **1913**, II, 1262.

⁸⁾ Farbenfabr. v. Friedrich Bayer u. Co., D.R.P. 292 818 v. 29. Juni 1916; *Chem. Centralbl.* **1916**, II, 244.

⁹⁾ Friedr. Bayer u. Co., D.R.P. Kl. 120 301 590 v. 4. Juli 1916 (25. Okt. 1917); *Chem. Centralbl.* **1918**, I, 148.

¹⁰⁾ H. P. Barendrecht, *Biochem. Zeitschr.* **118**, 254—255 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1922**, I, 49.

erregen die Atmung für sich nicht, ebenso wenig wie Natriumphosphat. Zusammen mit Phosphat haben diese Zucker jedoch einen ähnlichen, wenn auch schwächeren Effekt, offenbar weil es zu einer Synthese der Hexosephosphorsäure kommt¹⁾. Läßt man einen Extrakt aus Ahornblättern auf Na-Hexosephosphorsäureester in Gegenwart von Toluol einwirken, so erfolgt in geringem Umfange Spaltung des Esters. Stärkere Wirkung zeigt ein Extrakt aus keimenden Gerstenkörnern²⁾. Zum Muskelpreßsaft zugesetzte Hexosephosphorsäure vermag als einzige von allen untersuchten Substanzen die Milchsäurebildung zu steigern³⁾. Hexosephosphorsäure wird bei 40° durch Karpfenmuskelpreßsaft und durch die glatte Uterusmuskulatur von Kühen in Milchsäure und Phosphorsäure gespalten⁴⁾. — Aus Nieren und Hoden gewonnene Preßsäfte tun dies deutlich⁵⁾. Bleibt bei der Einwirkung von Nierengewebe vom Kaninchen unverändert⁶⁾. Das Hexosemolekül des Zuckerphosphorsäureesters erfährt im diabetischen Organismus keine bessere Ausnutzung als die entsprechende Menge freier Glucose. Dagegen wird die Acetonkörperausscheidung nach Verabreichung von Hexosephosphorsäureester zweifellos vermindert. Es handelt sich dabei um einen antiketogenen Effekt⁷⁾.

Hexose-biphosphorsäure⁸⁾ zeigt die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{15} = +3,55^\circ$ ($\alpha = +0,43^\circ$, $l = 2 \text{ dm}$, $c = 6,06$).

Weder freie Hexosediphosphorsäure noch ihre löslichen oder unlöslichen Alkali- oder Erdalkalisalze können durch lebende Hefen zur Gärung gebracht werden. Auch Zusätze von Koferment oder künstlichen Aktivatoren entfachen die Gärung nicht. Dem Ausbleiben der Gärung liegt keine Vergiftung der Zellen zugrunde, denn die durch einfaches Zentrifugieren abgetrennten Hefen rufen die normale Vergärung von Glucose oder Rohrzucker hervor.

1, 2-Monoacetonglucosephosphorsäure⁹⁾ $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{PO}_3$. Aus 1, 2-Monoaceton-6-benzoylphosphorsäure-glucosid durch $2 \text{ n-H}_2\text{SO}_4$ bei 50°. Das Ba-Salz fällt aus alkoholischer Lösung durch viel Äther, $[\alpha]_D^{20} = +6,25^\circ$.

Glucose-Carbonat¹⁰⁾. Darstellung nach D.R.P. 268 621. (Siehe bei Rohrzuckercarbonat.)

Primäres Glucoseorthosilicat¹¹⁾. Durch Erhitzen von 1 Molekül Kieselsäureester, 4 Molekülen Glucose und 100 Molekülen absolutem Alkohol im Autoklaven bei 100° bereitet. Feste, amorphe, stark hygroskopische Substanz. Enthält 3,80% Silicium.

Acetyl-monoaceton-glucose¹²⁾ $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6(\text{C}_3\text{H}_6) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O} = \text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_7$ (262,14). 10 g Acetyldiaceton-glucose werden in 40 ccm Alkohol bei 50° gelöst, dann 16 ccm 2 n-Schwefelsäure von 50° zugegeben und die Mischung 70 Minuten bei derselben Temperatur gehalten. Man neutralisiert nun die eisgekühlte Lösung mit n-Natronlauge gegen Lackmus, verdunstet die Flüssigkeit unter geringem Druck und extrahiert den Rückstand mehrmals mit warmem Essigäther. Beim Verdampfen dieser Lösung unter vermindertem Druck bleibt die Acetyl-monoaceton-glucose als farblose Krystallmasse zurück. Ausbeute etwa 7 g oder 80% der Theorie.

$$[\alpha]_D^{24} = \frac{-0,25^\circ \cdot 2,2696}{1 \cdot 0,1130 \cdot 0,8002} = -6,27^\circ \text{ (in Alkohol),}$$

$$[\alpha]_D^{24} = \frac{-0,22^\circ \cdot 1,7003}{1 \cdot 0,0848 \cdot 0,8002} = -5,5^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

¹⁾ Otto Meyerhoff, Archiv f. d. ges. Physiol. **170**, 428—475 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 840.

²⁾ Hans Euler u. Beth Euler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **92**, 292—296 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1263.

³⁾ Gustav Embden, Walter Griesbach u. Ernst Schmitz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **93**, 1—45 [1914]; — Hans Hagemann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **93**, 54—59 [1914].

⁴⁾ Martha Cohn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **93**, 84—93 [1914].

⁵⁾ Gustav Embden, Walter Griesbach u. Fritz Laquer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **93**, 126—144 [1914].

⁶⁾ P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biolog. Chem. **18**, 469—475 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1156.

⁷⁾ Georg Haas, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **80**, 308—316 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 794.

⁸⁾ C. Neuberg, E. Färber, A. Levite u. E. Schwenk, Biochem. Zeitschr. **83**, 244—268 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 123.

⁹⁾ P. A. Levene u. G. M. Meyer, mit Unterst. von J. Weber, Journ. of Biolog. Chem. **48**, 233 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1319.

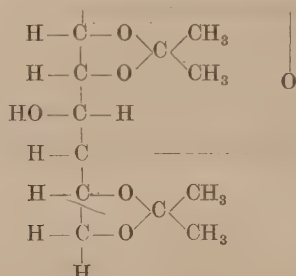
¹⁰⁾ Armin Hochstetter, D.R.P. 268 621, ausg. 22. Dez. 1913; Chem. Centralbl. **1914**, I, 310.

¹¹⁾ Ludwig Knorin Jena u. Hermann Weyland in Berlin, D.R.P. Kl. 120 285 285 v.

¹²⁾ E. Fischer u. Hartmut Noth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 336 [1918].

Die Substanz beginnt im Capillarrohr gegen 140° zu sintern und schmilzt bei $144\text{--}146^{\circ}$ (korr.). Im Hochvakuum läßt sie sich unersetzt destillieren. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Geschmack bitter und etwas fade. Sie löst sich leicht in Wasser, ziemlich leicht in Methylalkohol, Alkohol, Aceton, Chloroform und dann sukzessive schwerer in Äther, Benzol und Petroläther.

Di-acetonglucose = 1,2 — 5,6 — Di-acetonglucose¹⁾.



Ist Kaliumpermanganat gegenüber ziemlich beständig¹⁾.

Acetyl-di-acetonglucose²⁾ = 3-Acetyl-di-acetonglucose³⁾ $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O} = \text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_7$ (302,18). 20 g Diacetonglucose werden mit einer auf 0° gekühlten Mischung von 15 g trockenem Pyridin und 9,5 g Essigsäureanhydrid bis zur rasch eintretenden Lösung geschüttelt und 14 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Gießt man dann die gelbliche Flüssigkeit in die doppelte Gewichtsmenge 1proz. Schwefelsäure, die auf 0° gekühlt ist, so scheidet sich ein Öl ab, das bei mechanischer Durcharbeitung mit der Säure nach einiger Zeit zu einer festen, nahezu weißen Masse erstarrt. Ausbeute etwa 21 g oder 90% der Theorie. Zur Reinigung löst man in 60 cem warmem Methylalkohol, fügt 30 cem Wasser zu und kühlt die etwas trübe Flüssigkeit auf 0° . Man erhält so farblose Plättchen.

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{-1,23^{\circ} \cdot 2,1865}{1 \cdot 0,1067 \cdot 0,8002} = -31,5^{\circ} \text{ (in Alkohol),}$$

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{-1,25^{\circ} \cdot 2,0828}{1 \cdot 0,1031 \cdot 0,8002} = -31,56^{\circ}.$$

Die Substanz schmilzt nach geringem Sintern bei $62\text{--}63^{\circ}$. Sie beginnt im Hochvakuum schon gegen $50\text{--}60^{\circ}$ zu sublimieren und läßt sich darin unersetzt destillieren. Sie schmeckt sehr bitter und reduziert Fehlingsche Lösung nicht. In warmem Wasser ist sie verhältnismäßig leicht löslich, auch in kaltem Wasser keineswegs unlöslich. Von den üblichen organischen Solvenzien wird sie leicht bis sehr leicht aufgenommen, selbst in Petroläther und Ligroin ist sie ziemlich leicht löslich. Beim Verdunsten der methylalkoholischen Lösung bilden sich meist viereckige Plättchen, oft auch charakteristische zehneckige Formen²⁾.

Tetraacetyl- α -glucose⁴⁾ (Bd. II, S. 327; Bd. VIII, S. 161). 7 g krystallisierte, reine tetraacetyl- β -glucose werden in 70 cem warmem Alkohol gelöst und nach Zusatz von 0,6 g Pyridin 20 Minuten in gelindem Sieden erhalten. Man verdampft dann unter vermindertem Druck. Um den Rest des Alkohols zu entfernen, löst man den amorphen Rückstand zweimal in 50 cem Benzol und verdampft wiederum unter geringem Druck. Dabei bleibt eine farblose, zähe Masse, die jedenfalls zum großen Teil aus Tetraacetyl- α -glucose besteht.

Tetraacetyl- β -glucose geht durch Kochen mit Pyridin in Tetraacetyl- α -glucose über⁴⁾.

Glucosepentaacetat (Bd. II, S. 328; Bd. VIII, S. 161). Eingehende Versuche über die Acetylierung der Glucose in Gegenwart von Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen, verschiedenen Säurekonzentrationen und anderen Bedingungen hat H. Ost⁵⁾ ausgeführt.

¹⁾ P. Karrer u. O. Hurwitz, *Helv. chim. acta* **4**, 728 [1921].

²⁾ E. Fischer u. H. Noth, *Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft* **51**, 335 [1918].

³⁾ P. Karrer u. O. Hurwitz, *Helv. chim. acta* **4**, 732 [1921].

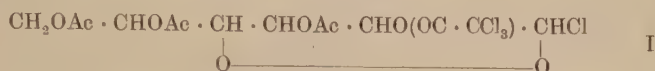
⁴⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **52**, 829—854 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1919**, I, 1009.

⁵⁾ H. Ost, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **398**, 313 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1913**, II, 129.

α -Pentaacetyl-d-Glucose¹⁾, Schmelzp. 112—113° (korr.).

β -Pentaacetyl-d-glucose¹⁾, Schmelzp. 132° (korr.) Geht bei der Einwirkung von Natriumalkoholat in d-Glucose über²⁾.

Beim Erhitzen von β -Pentaacetylglucose mit 5 Mol. PCl_5 entsteht 1-Chlor-2-Trichloracetyltriacetylglucose³⁾.



indem der an der 1-Stelle befindliche Acetylrest durch Cl verdrängt wird, indes in der 2-Stelle unter der Einwirkung von Trichloracetylchlorid, welches sich mit überschüssigem PCl_5 aus abgespaltenem Acetylchlorid gebildet hatte, ein Trichloracetylrest an Stelle eines Acetylrestes eintritt. Die Substitution in der 1- und 2-Stelle erfolgt wahrscheinlich gleichzeitig, da β -Acetochlorglucose, für sich oder mit fertiggebildetem Trichloracetylchlorid erhitzt, den Körper I nicht liefert. Bei der Einwirkung von Trichloracetylchlorid auf β -Pentaacetylglucose entsteht 1-Trichloracetyl-2, 3, 5, 6-tetraacetylglucose. α -Pentaacetylglucose bleibt unter diesen Bedingungen unverändert. Beim Erhitzen von I mit Essigsäureanhydrid und etwas ZnCl_2 entsteht 2-Trichloracetyl, 1, 3, 5, 6-tetraacetylglucose, und zwar als Hauptprodukt eine niedrig schmelzende, stark drehende α -Form, neben einer höher schmelzenden, wenig drehenden β -Form. Auch β -Acetobromglucose und β -Acetochlorglucose liefern unter diesen Acetylierungsbedingungen α -Pentaacetylglucose als Hauptprodukt neben der β -Form. Bei der Behandlung von I mit Al-Amalgam in ätherischer Lösung werden die Cl-Atome des Trichloracetylrestes sukzessive durch H ersetzt, wobei eine krystallisierende Monochloracetylverbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Cl}_2$ gefaßt werden konnte. Weder Acetochlor- noch Acetobromglucose verlieren das Halogen unter der Einwirkung von Al-Amalgam. Bei der Einwirkung von NH_3 in Äther spaltet sich I in Trichloracetamid und 1-Chlor-3, 5, 6-Triacetylglucose. Das Cl in der 1-Stellung wird durch die ätherische NH_3 -Lösung nicht abgespalten, auch nicht bei Acetochlorglucose. Mit SOCl_2 entsteht aus Chlortriacetylglucose der Chlorsulfinsäureester $(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{Cl})\text{OSSCl}$, mit PCl_5 die 1, 2-Trichlortriacetylglucose, ein Isomeres des durch Anlagerung von Cl_2 an Triacetylglucal erhaltenen Chlorierungsprodukt. Bei der Einwirkung von Zn-Staub entsteht daraus Triacetylglucal³⁾.

Pentaacetylglucose gibt bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid etwa 60 % Aceto-1-bromglucose, aber keine nachweisbare Mengen Aceto-1, 6-dibromglucose⁴⁾.

α -Acetochlorglucose⁵⁾ (Bd. II, S. 238). Die Verbindung konnte bisher nicht erhalten werden, denn bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf die Acetylderivate der Glykose entsteht immer nur β -Acetochlorglucose. — Nach den neuesten Untersuchungen von Pictet⁶⁾ entsteht dieser Körper beim Behandeln von 1-Chlorglucose (α -Glucosylchlorid) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. — Es schmilzt bei 63°.

Falls man diese Methode auf andere Zuckerarten ausdehnt und die noch nicht gut ausgearbeitete Methode zur Darstellung der α -1-Chlor-Glucose ausbildet, so ist hier vermutlich ein gangbarer Weg zu den α -Derivaten der Zucker überhaupt, und zu den α -Glucosiden.

β -Acetochlorglucose (Bd. II, S. 328). Bildet sich bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Lävoglucosan⁶⁾. — 30 g Acetobromglucose werden mit 20g HgCl_2 und 100 ccm Benzol 2 Stunden gekocht. Man entfernt das abgeschiedene HgBr_2 , wäscht die Benzollösung mit NaCl-Lösung und Wasser und verdampft das mit CaCl_2 getrocknete Benzol. Das mit Petroleumäther abgeschiedene Produkt krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, Schmelzp. 74°⁷⁾.

¹⁾ C. S. Hudson u. J. K. Dale, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 1264—1270 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 320.

²⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 829—854 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 1009.

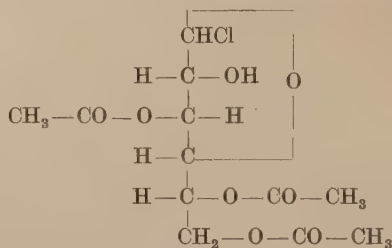
³⁾ Percy Brigl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **116**, 1—52 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 14.

⁴⁾ P. Karrer u. Alex. Smirnow, Helv. chim. acta **5**, 188 [1922].

⁵⁾ Amé Pictet u. Pierre Castan, Helv. chim. acta **4**, 319 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 945.

⁶⁾ Amé Pictet u. Marie Cramer, Helv. chim. acta **3**, 640—644 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 879.

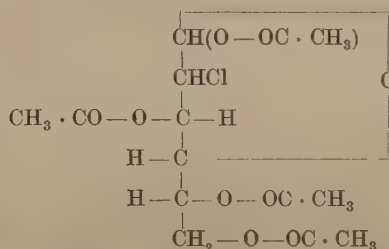
⁷⁾ Percy Brigl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **116**, 1—52 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 14—15.

Triacetylchlorglucose; 1-Chlor-3, 5, 6-Triacetyl-glucose¹⁾ $C_{12}H_{17}O_8Cl$.

Bildet sich bei der Einwirkung von NH_3 auf 1-Chlor-2-(Trichloracetyl)-3, 5, 6-Triacetylglucose in kalter ätherischer Lösung bei 0° . Das sich abscheidende Reaktionsprodukt wird aus Essigester umkrystallisiert. Starke Multirotation. $[\alpha]_D^{13} = 25,0^\circ$ (0,278 g, 2 dm-Rohr). Auch in Essigester zeigt sich Multirotation mit einem Anfangswert von $[\alpha]_D^{15} = +24,6^\circ$. Nadelgruppen mit oberflächlichem Glanz, zersetzt sich unterhalb ihres Schmelzpunktes, der bei 158° liegt. Kaum löslich in Äther und Benzol, wenig löslich in Chloroform, etwas löslich in Essigester, leicht löslich in Aceton, ziemlich löslich in warmem Alkohol. Fehlingsche Lösung wird reduziert. Mit $\text{HBr} + \text{Eisessig}$ entsteht Acetobromglucose, mit Essigsäureanhydrid + ZnCl_2 α -Pentaacetylglucose.

Tetraacetyl-glucose-2-Chlorhydrin²⁾ $C_{14}H_{19}O_9Cl$. Mol.-Gew. 366,7.

Konstitution wahrscheinlich:



8 g reines Triacetyl-glucal-dichlorid werden in der 10fachen Menge Eisessig gelöst und mit etwa 15 g fein gepulvertem Silberacetat unter häufigem Umschütteln solange auf 100° erhitzt, bis eine abfiltrierte Probe beim Erwärmen mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr gibt. Das ist nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden der Fall. Nach Entfernung der Silberverbindungen wird das Lösungsmittel unter stark vermindertem Druck verjagt und der sirupöse Rückstand noch mehrmals mit Wasser abgedampft. Schließlich erstarrt er zum großen Teil und wird dann gründlich mit Wasser verrieben und abgesaugt. Da die Krystallmasse aber noch mit viel Sirup vermengt ist, wird sie mit 35 ccm warmem Äther aufgenommen und daraus wieder durch starkes Abkühlen abgeschieden. — Die Ausbeute beträgt 4,5 g oder 53% der Theorie. Das Drehungsvermögen in Acetyltetrachlorid ist

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+8,53 \cdot 3,7076}{1 \cdot 1,552 \cdot 0,3984} = +51,2^\circ.$$

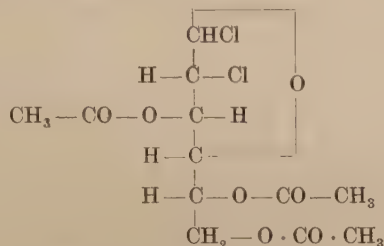
Schmilzt nach kurzem Sintern bei $110-111^\circ$ ohne Zersetzung zu einem farblosen Sirup, der beim Abkühlen erst allmählich wieder erstarrt. Es reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme sehr stark. Der Geschmack ist bitter. — In Äther, Methyl und Äthylalkohol ist es in der Kälte mäßig, beim Erwärmen leichter löslich. In Aceton, Benzol, Essigäther und Tetrachlorkohlenstoff löst es sich leicht und wird daraus durch Petroläther wieder krystallinisch abgeschieden. In heißem Wasser ist es schwer löslich und fällt beim Abkühlen der nicht zu konzentrierten Lösung wieder krystallinisch aus. — Die schönsten und flächenreichsten Krystalle werden durch langsames Verdunsten der methylalkoholischen Lösung gewonnen. Die Krystalle sind monoklin-sphenoidisch; $a : b : c = 0,7786 : 1 : 0,7030$, $\beta = 119^\circ 53\frac{1}{2}'$. — Wird das Tetra-

¹⁾ Percy Brigl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **116**, 39 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 14.

²⁾ Emil Fischer, Max Bergmann u. Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 530 [1920].

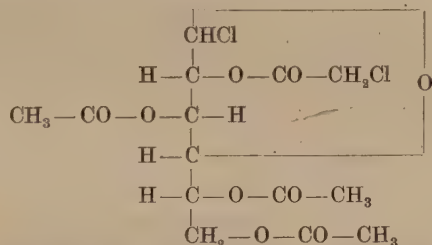
acetylglucose-2-chlorhydrin, wie es bei der Bromverbindung beschrieben ist, durch Kochen mit $\frac{1}{20}$ n-Salzsäure verseift und mit dem Verseifungsprodukt die Osazonprobe angestellt, so erhält man kein krystallinisches Phenylglucosazon, sondern nur geringe Mengen eines braun-gefärbten Öles.

1, 2-Dichlor-3, 5, 6-Triacetylglucose¹⁾ $C_{12}H_{16}O_7Cl_2$.



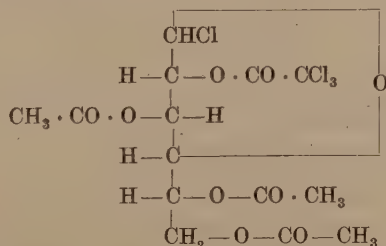
11 g 3, 5, 6-Triacetyl-1-chlorglucose werden mit 7 g Phosphorpentachlorid vermisch und in ein Bad von 105° eingetaucht. Es setzt eine lebhaft Reaktion ein unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen und Verflüssigung. — Sobald alles eine gleichmäßige gelbliche Lösung geworden, was nach wenigen Minuten der Fall ist, wird mit Wasser gekühlt und dann auf 200 g fein zerkleinertes Eis gegeben. — Das ausgeschiedene und beim Reiben erstarrende Rohprodukt wird mehrmals aus der doppelten Menge 90 proz. Alkohols umkrystallisiert. Schiefwinklige Täfelchen mit abgeschrägten Ecken vom Schmelzpt. 83° . — $[\alpha]_D^{15}$ in Acetylentetrachlorid = $+65,6$. — Leicht löslich in Alkohol, weniger in Amylalkohol, noch weniger in Petroläther. — Ist mit dem Dichlorid des Triacetylglucals nicht identisch.

1-Chlor-2-Monochloracetyl-3, 5, 6-triacetylglucose²⁾ $C_{14}H_{18}O_8Cl_2$.



Bei der partiellen Reduktion von 1-Chlor-2-(Trichloracetyl)-3, 5, 6-Triacetylglucose mit Al-Amalgam in feuchter ätherischer Lösung in nicht ganz reinem Zustande erhalten. Lange Nadeln aus Äther + Petroleumäther, Schmelzpt. 81° . Isonitrilreaktion negativ.

1-Chlor-2(Trichloracetyl)-3, 5, 6-Triacetylglucose³⁾ $C_{14}H_{16}O_8Cl_4$.



39 g β -Pentaacetylglucose werden mit 104 g PCl_5 $2\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das flüssige Reaktionsprodukt wird bei 15 mm auf 100° erhitzt, wobei eine glasige, spröde Masse zurückbleibt, welche beim Zerreiben mit Äther in Nadeln krystallisiert. Ausbeute 16 g. Aus der Mutterlauge können noch weitere 5 g erhalten werden. Schmelzpt. 142° . $[\alpha]_D^{14} = +3,0^\circ$

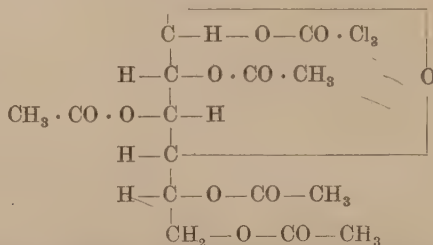
¹⁾ Percy Brigl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **116**, 46 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 14.

²⁾ Percy Brigl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **116**, 37 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 14.

³⁾ Percy Brigl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **116**, 20 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 14.

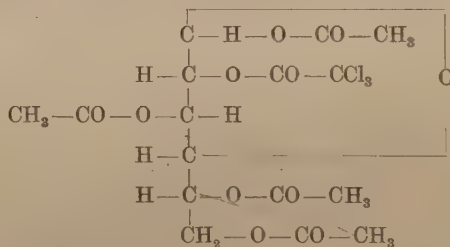
(0,3934 g in 5 ccm Benzol). Bei 12stündigem Stehen mit normaler NaOH werden sämtliche Acylreste abgespalten, bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen mit AgNO_3 in 30 proz. HNO_3 nur der 4. Teil des Cl. Mit konzentrierter HNO_3 entsteht Trichloroessigsäure. Mit methylalkoholischem NH_3 erfolgt Zerlegung in Acetamid, Trichloracetamid, Ammoniumchlorid und Glucose.

1-Trichloracetyl-2, 3, 5, 6-tetraacetylglucose¹⁾ $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_{11}\text{Cl}_3$.



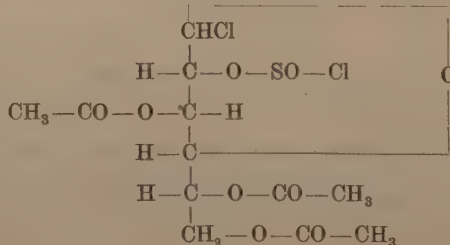
Bildung aus β -Pentaacetylglucose und Trichloracetylchlorid in Benzol, am besten bei Gegenwart von wenig POCl_3 . Der nach dem Abdestillieren verbleibende Rückstand krystallisiert aus Äther, in dicken Drusen kurzer gedrungener Spieße mit abgeschrägten Enden oder in feinen Nadeln. $[\alpha]_D^{13} = +94,6^\circ$ (0,1138 g in 5 ccm Nitrobenzol). Schmelzp. 131° . Wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in Petroleumäther, leicht löslich in Chloroform und Benzol. Isonitrilreaktion stark positiv. Mit HBr und Eisessig bildet sich β -Acetobromglucose.

2-Trichloracetyl-1, 3, 5, 6-tetraacetylglucose²⁾ $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_{11}\text{Cl}_3$.



Bildet sich beim Aufkochen von 5 g 1-Chlor-2-(Trichloracetyl)-3, 5, 6-Triacetylglucose mit 15 ccm Essigsäureanhydrid + 0,3 g ZnCl_2 . Das in kaltem Wasser ausfallende Produkt krystallisiert aus Alkohol und enthält etwas β -Form neben der α -Modifikation. Schmelzp. $110-112^\circ$, unscharf. Die Trennung erfolgt durch Krystallisation aus Äther und aus Alkohol, in letzterem ist die β -Form weniger löslich. α -Form. $[\alpha]_D^{14} = +101,5^\circ$ (0,1229 g in 5 ccm Nitrobenzol). Schmelzp. 120° . Lange feine Nadeln. Leichtlöslich in Äther und Alkohol. β -Form. $[\alpha]_D^{13} = +28,9^\circ$ (gel. in Nitrobenzol, $\alpha = 1,2072$). Nadeln. Schmelzp. 167° . Nur in Nitrobenzol ziemlich leicht löslich.

2-Chlorsulfinsäureester der 1-Chlor-3, 5, 6-triacetylglucose³⁾ $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_9\text{Cl}_2\text{S}$.



¹⁾ Percy Brigl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **116**, 30 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 14.

²⁾ Percy Brigl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **116**, 1 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 14.

³⁾ Percy Brigl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **116**, 44 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 14.

Bildung bei der Einwirkung von SOCl_2 auf Chlortriacetylglucose. Strahlige Krystalle. Nadeln aus Äther + Petroleumäther. Schmelzp. 103° . An der Luft Zersetzung unter HCl - und SO_2 -Abspaltung.

β -Acetobromglucose (Bd. II, S. 328; Bd. VIII, S. 161). Darstellung¹⁾: Als Rohmaterial dient am bequemsten die β -Pentaacetylglucose. Für die Gewinnung der letzteren werden 200 g feingepulverter, krystallisierter, wasserfreier Traubenzucker mit 100 g wasserfreiem fein zerriebenen Natriumacetat gemischt und in einem Kolben von 3 l Inhalt mit 1000 g Essigsäureanhydrid auf dem Dampfbade unter häufigem Schütteln erhitzt, so daß nach etwa 30 Minuten eine klare Lösung entstanden ist. — Man erwärmt noch weitere 2 Stunden auf dem Dampfbade und gießt dann die Flüssigkeit in dünnem Strahl unter Rühren in 4 l Eiswasser. — Die hierbei ausfallende Krystallmasse wird möglichst sorgfältig zerstampft, nach einigen Stunden abgesaugt, von neuem mit Wasser verrieben und noch mehrere Stunden aufbewahrt, bis das Essigsäureanhydrid fast völlig zerstört ist. Schließlich wird wieder abgesaugt, scharf gepreßt und einmal aus etwa 1 l heißem 96proz. Alkohol umkrystallisiert. — Das so erhaltene farblose Präparat schmilzt zwar noch etwas zu niedrig, ist aber für die weitere Verarbeitung genügend rein. Ausbeute 320 g oder 74% der Theorie.

Zur Umwandlung in Acetobromglucose werden 150 g trockene feingepulverte Pentaacetylglucose mit 300 g der käuflichen Eisessig-Bromwasserstofflösung, die bei 0° gesättigt ist, übergossen, durch kräftiges Schütteln gelöst und 2 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Man verdünnt dann mit 600 ccm Chloroform und gießt unter Rühren in 2 l Eiswasser. Die Chloroformschicht wird abgehoben, die wässrige Lösung nochmals mit 150 ccm. Chloroform ausgezogen und die vereinigte Chloroformlösung mit 1 l Wasser nachgewaschen.

Nachdem die abermals abgehobene Chloroformlösung durch kurzes Schütteln mit Chlorcalcium bis zur völligen Klärung getrocknet ist, wird sie unter vermindertem Druck stark eingeeengt. Versetzt man diese konzentrierte Lösung allmählich mit Petroläther, so scheidet sich die Acetobromglucose in langen Nadeln ab. — Sie wird scharf abgesaugt und mit 75 ccm Amylalkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade möglichst rasch gelöst. Beim raschen Erkalten krystallisieren jetzt ganz farblose Nadeln. — Sie werden nach dem Abkühlen in Eis scharf abgesaugt, dann sorgfältig mit Petroläther angeschlämmt, wieder scharf abgesaugt und über Natronkalk im Vakuumextraktor aufbewahrt. Ausbeute 120 g oder 76% der Theorie.

Das reine Produkt ist monatelang haltbar, während das unreine ziemlich bald sich färbt und langsam eine weitgehende Zersetzung erfährt¹⁾. Man kann sich statt des Chloroforms des viel billigeren Benzols bedienen, wobei man aber verhältnismäßig mehr Lösungsmittel anzuwenden hat, um eine Emulsionsbildung zu vermeiden²⁾. Bildet sich aus Glucose mit Acetylbromid³⁾. Die Reaktion ist jedoch längst bekannt. S. K. Dale⁴⁾ stellt die Verbindung in folgender Weise dar: 25 g feingepulverte Glucose werden mit 125 ccm, mit HBr -Gas gesättigtem Essigsäureanhydrid behandelt. Das Öl wird mit 300 ccm Chloroform versetzt, das Gemisch mit NaHCO_3 und Wasser bis zur Neutralisation gewaschen. Das Chloroform wird bei 50° unter vermindertem Druck verdunstet und der Rückstand in Äther gelöst, dann mit Petroläther ausgefällt. Es wird aus Äther mehrfach umkrystallisiert. Darstellung von Aceto-bromglucose aus Stärke⁵⁾: 10 g lufttrockene Stärke werden mit einer Lösung von Bromwasserstoff in einem Gemisch von Acetylbromid und Eisessig übergossen, wie man es unschwer durch Einleiten von Bromwasserstoffgas in Essigsäureanhydrid bei 0° bis zur Sättigung enthält. Bei öfterem Umschütteln löst sich schon in der ersten Stunde der größere Teil des Kohlenhydrats. Nach 1—2 Tagen wird die klare, etwas gefärbte Lösung in Eiswasser gegossen, mit Chloroform ausgeschüttelt, dieses nochmals mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter geringem Druck verdampft. Der sirupöse Rückstand beginnt gewöhnlich von selbst zu krystallisieren, sicher tut er dies bei allmählichem Zusatz von viel Petroläther. Nach einigem Stehen in der Kälte beträgt die Menge der farblosen und schon ziemlich reinen Aceto-bromglucose 18,3 g, entsprechend 85% der Theorie. Zur völligen Reinigung genügt einmalige Krystallisation aus Äther-Petroläther. Schmelzp. 88° . Die Methode ist zur praktischen Darstellung der Verbindung geeignet.

¹⁾ Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 584 [1916].

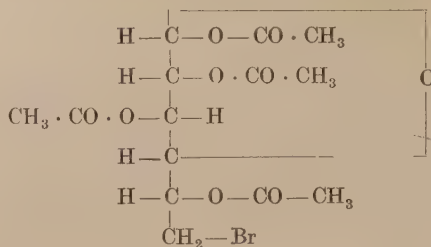
²⁾ Nach Versuchen von G. Zemplén, die noch nicht veröffentlicht wurden.

³⁾ S. Born u. J. M. Nelson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 1763 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 693.

⁴⁾ S. K. Dale, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 2187—2188 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 171.

⁵⁾ Max Bergmann u. Franz Beck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1574—1578 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 779.

Tetraacetyl-d-glykose-6-bromhydrin¹⁾ $C_{14}H_{19}O_8Br$ (Mol.-Gewicht: 395,14).



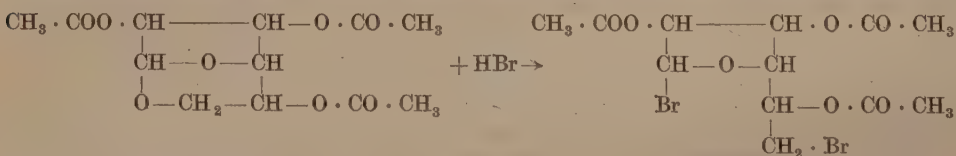
Zu einer heißen Lösung von 15 g Aceto-dibromglucose in 100 ccm Eisessig werden 7,3 g trocknes Silberacetat hinzugefügt und die Mischung auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln erwärmt. Es entsteht dabei rasch und in reichlicher Menge Bromsilber. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde wird die Flüssigkeit heiß abgesaugt, unter vermindertem Druck auf etwa 30 ccm eingengt und dann mit der zehnfachen Menge Wasser versetzt. Dabei scheidet sich das Tetraacetylglucose-6-bromhydrin als voluminöser, undeutlich krystallisierter Niederschlag ab. Ausbeute 11,6 g oder 83% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus der zehnfachen Menge Alkohol von 75% ist die Verbindung leicht rein zu erhalten.

$$[\alpha]_D^{13} = \frac{+1,46^\circ \cdot 3,2937}{1,596 \cdot 0,2465} = +12,14^\circ$$

Schmelzpunkt 127° (korr.) nach vorherigem Sintern. Aus Alkohol krystallisiert es meist in Nadeln, manchmal zum Teil auch in vierseitigen Prismen. — Sie ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, etwas leichter in Methylalkohol und Äther und ziemlich leicht in Eisessig, Aceton und Essigäther. Fehlingsche Lösung wird beim Kochen reduziert. — Beim Kochen mit Natronlauge tritt rasch Braunfärbung ein. — Löst man die Tetraacetylbromglucose in der berechneten (4 Mol.) oder einer überschüssigen Menge von $\frac{n}{20}$ oder $\frac{n}{5}$ -Natriummethylat, so wurden beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur die Acetylgruppen langsam abgespalten, wie man dies durch Titration von Proben feststellen kann, aber gleichzeitig wird auch das Brom mit angegriffen.

Acetodibromglucose (Bd. II, S. 329; Bd. VIII, S. 162). Beim Verseifen mit Wasser entsteht teilweise Bromglucose, teilweise Anhydroglucose²⁾.

Darstellung aus Triacetyl-lävoglykosan³⁾. Dieselbe geschieht durch Behandlung von Triacetyl-lävoglykosan mit Phosphorpentabromid, wobei folgender Vorgang stattfindet.



5 g Triacetyl-lävoglykosan und 22 g (3 Mol.) fein gepulvertes Phosphorpentabromid werden gemischt und in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Das Gemisch beginnt rasch zu schmelzen und Bromwasserstoffdämpfe zu entwickeln. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde hört die Bromwasserstoffentwicklung auf. Das Erhitzen wird jetzt, bevor Violettfärbung der Schmelze eintritt, unterbrochen und die Schmelze in Eiswasser gegossen. Dabei fällt ein helles Pulver aus, das abgenutscht, mit Wasser gut ausgewaschen und auf Ton abgepreßt wird. — Jetzt wird mit kaltem Äther angerieben. Der Äther nimmt die Verunreinigungen auf. Dann wird das Pulver abgesaugt. — Es besteht aus nahezu reiner Acetodibromglucose. — Ausbeute 4 g oder 50% der Theorie. Es wird aus warmem Aceton umkrystallisiert.

¹⁾ E. Fischer, Burckhardt Helferich u. Paul Ostmann, Bericht d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 877 [1920].

²⁾ E. Fischer, Burckhardt Helferich u. Paul Ostmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 879 [1920].

³⁾ P. Karrer u. Alexander P. Smirnoff, Helv. chim. acta **5**, 124 [1922].

Acetojodglucose (Bd. VIII, S. 162). Man vermischt 15 g Pentaacetylglucose in 15 cem Eisessig mit 30 cem Eisessig-Jodwasserstoffsäure, versetzt nach 2 Stunden mit 500 cem Wasser in kleinen Anteilen, löst die ausgeschiedenen, mit Wasser gewaschenen Krystalle naß in Aceton und fällt mit 500 cem Wasser¹⁾.

β -Pentacarbomethoxy-glucose¹⁾ $C_6H_7O_6(CO \cdot OCH_3)_5$. Mol.-Gew. 470,18. 6,6 g β -Glucose werden mit 15,8 g Pyridin und 100 cem stark gekühltem Chloroform übergossen und zu dem gut gekühlten Gemisch eine kalte Lösung von 19 g chlorkohlensaurem Methyl in 50 cem Chloroform in kleinen Portionen unter Schütteln zugegeben. Wird das Reaktionsgemisch weiter auf der Maschine geschüttelt, so geht der Zucker nach etwa 2 Stunden in Lösung. Wird die Flüssigkeit jetzt unter vermindertem Druck verdampft, mit Alkohol versetzt und abermals verdampft, so hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, der, um das Pyridinchlorhydrat zu entfernen, mit kaltem Wasser behandelt wird, wobei die Verbindung als schneeweiße, in Wasser schwer lösliche, krystallinische Masse zurückbleibt. Nach dem Trocknen unter vermindertem Druck betrug die Menge des Rohproduktes 7 g. Zur Reinigung wird in 28 cem Methylalkohol unter Zusatz von 7 cem Wasser gelöst, wobei sich eine sehr geringe Trübung bildet. Beim Erkalten krystallisiert die Verbindung langsam aus. Nach 24 Stunden ist die Menge der ausscheidenden Substanz 3,5 g.

Die Verbindung bildet farblose Krystalle, die unter dem Mikroskop als rhombenähnliche Platten erscheinen. Im Capillarrohr erhitzt, sintert sie bei 121° und schmilzt zwischen 122 und 123° zu einer farblosen Flüssigkeit. Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, warmem Essigäther, heißem Alkohol, sie ist schwer löslich in Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff und fast unlöslich in Wasser. Für die optische Bestimmung dient die Lösung in Chloroform z. B. 0,6328 g Subst., Gesamtgewicht 12,3431 g, spez. Gewicht 1,45, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um 0,13° nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = +1,35^\circ$ in Chloroform.

β -Pentacarbäthoxy-glucose²⁾ $C_6H_7O_6(CO \cdot OC_2H_5)_5$. Mol.-Gewicht 540,26. 5,4 g β -Glucose werden mit 13 g Pyridin und 100 cem Chloroform übergossen und unter Kühlung mit Kältemischung mit 18 g chlorkohlensaurem Äthyl in 50 cem Chloroform in kleinen Portionen unter Schütteln versetzt. Nach 1/2stündigem Schütteln geht der Zucker mit carminroter Farbe in Lösung. Letztere wird unter vermindertem Druck verdampft, mit Alkohol übergossen, wiederum verdampft und der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen, um das Pyridin-Chlorhydrat zu entfernen. Dabei erstarrt die Verbindung zu einer farblosen krystallinischen Masse. Diese wird in 30 cem heißem Methylalkohol gelöst. Nach dem Erkalten beginnt nach einigen Stunden die Ausscheidung von großen, farblosen Krystallen. Ausbeute 8,5 g.

Die Substanz bildet farblose, schief abgeschnittene Säulen oder dicke Platten. Im Capillarrohr erhitzt, sintert sie gegen 100° und schmilzt bei 102° zu einer farblosen Flüssigkeit und ist dann ohne sichtbare Zersetzung bei 200° zu erhitzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigäther, warmem Alkohol und Methylalkohol. Schwer löslich in kaltem Alkohol und in Methylalkohol, schwer löslich in Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, nahezu unlöslich in heißem Wasser. Mit alkoholischer Kalilauge behandelt, wird die Verbindung verseift, jedoch nicht rascher, als z. B. die Pentaacetylglucose. Mit verdünnter Salzsäure gekocht, wird sie langsamer verseift als β -Pentaacetylglucose. Diese Eigenschaft hängt vermutlich damit zusammen, daß die Carboäthoxyverbindung in heißem Wasser schwerer löslich ist.

Für die optische Bestimmung dient die Lösung in Chloroform z. B. 0,6903 g Subst., Gesamtgewicht 13,0211 g spez. Gewicht 1,45 g, drehte Natriumlicht in 1-dm-Rohr bei 20° um 19° nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = +2,47^\circ$ in Chloroform.

α -Pentapropionyl-glucose³⁾ $C_{21}H_{32}O_{11}$ (460,37). 1,8 g Glucose werden mit einer Mischung von 8,9 g Propionsäureanhydrid und 10 g Pyridin etwa 5 Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, nach welcher Zeit die Glucose vollkommen verschwunden ist. Die farblose Lösung wird im Vakuum weitgehend eingedunstet und nach Aufnahme in 50 cem Äther mit 30 cem n-H₂SO₄ durchgeschüttelt. Nach dem vollständigen Entfernen des Pyridins wird über Pottasche getrocknet und nach dem Abdunsten des Äthers das farblose Öl im Vakuum destilliert. Siedepunkt 205° (Ölbad 235°). Druck 2 mm. Das Präparat ist wasserhell und zeigt

¹⁾ Karl Freudenberg u. Gertrud Uthemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 1509 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 866.

²⁾ G. Zemplény u. Eduard Desiderius László, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 921 [1915].

³⁾ Kurt Heß u. Ernst Meßmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 511 [1921].

nicht den gelben Stich, den die über das Säurechlorid hergestellten, mitunter trotz mehrfacher Destillation hartnäckig gelblich verbleibenden Präparate besitzen.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+1,655 \cdot 100}{2 \cdot \frac{0,3388 \cdot 100}{25}} = +61,06^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Pentapropionyl-iso-glucose¹⁾ $C_{21}H_{32}O_{11}$ (460,37). Man trägt 1,8 g Glucose in 10 ccm Pyridin und 10 ccm Chloroform, 5,9 g (d. i. $5\frac{1}{2}$ Mol.) Propionylchlorid (reinst) in 5 ccm Chloroform. Erst nach einigen Stunden wird langsam auf Zimmertemperatur gebracht und nach dem Verschwinden der Glucose nach 3 Tagen die wenig verfärbte Lösung wie bei der vorhergehenden Verbindung beschrieben, verarbeitet. Der ölige farblose Sirup krystallisiert nicht und läßt sich unzersetzt destillieren. Siedepunkt 193—195° (Ölbad 220—228°), Druck 1 mm. Das Destillat war ganz schwach gelblich verfärbt. Ausbeute 3,1 g.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+2,47 \cdot 100}{2 \cdot \frac{0,3818 \cdot 100}{25}} = +80,87^\circ \text{ in Chloroform.}$$

γ-Pentabutryl-glucose²⁾ $C_{26}H_{42}O_{11}$ (530,47). 1,8 g Glucose werden in 15 ccm Pyridin mit 11,2 g Buttersäureanhydrid unter Eiskühlung zusammengebracht und bis zum Verschwinden der Glucose unter öfterem Umschütteln bei 15—18° belassen, was mehrere Tage erfordert. Nach dem Eindunsten der wasserhellen Lösung im Vakuum wird in üblicher Weise gewaschen und aufgearbeitet. Siedepunkt 228—230°, Ölbad 260—275°, Druck 1,5 mm. Die Destillation erfolgt ohne jede Zersetzung. Im Kolben bleibt kein Rückstand. Ausbeute 4,0 g. Die Substanz ist ein dickflüssiges, wasserklares, farbloses, nahezu geruchloses Öl.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+6,250 \cdot 100}{2 \cdot \frac{1,5012 \cdot 100}{25}} = +52,04^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Ein anderes, ebenso vorbereitetes Präparat ergibt den Drehwert $[\alpha]_D^{16} = +48,66^\circ$, nach nochmaliger Destillation 49,32°, nach nochmals wiederholter Destillation, wobei zwei Fraktionen aufgefangen werden, für die erste Fraktion 49,89°, für die zweite Fraktion 49,55°.

Pentabutryl-iso-glucose³⁾ $C_{26}H_{42}O_{11}$ (530,47). 1,8 g Glucose in 15 ccm Pyridin und 10 ccm Chloroform werden mit 5,8 g Butrylchlorid in 5 ccm Chloroform bei etwa —15° zusammengegeben. Nach 3 Tagen ist die Glucose verschwunden. Ohne Zersetzung destillierendes dickflüssiges Öl. Siedepunkt 240° (Ölbad 290°), Druck 4 mm; Siedepunkt 215—220° (Ölbad 245—260°), Druck 2 mm. Ausbeute 3,1 g. Eine andere Darstellung ergibt 10 g aus 3,6 g Glucose.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+4,455 \cdot 100}{2 \cdot \frac{0,7596 \cdot 100}{25}} = +73,31^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Andere Präparate, die zur Kontrolle bereit waren, zeigten $[\alpha]_D^{16} = +76,89$; $[\alpha]_D^{16} = +73,66^\circ$. Die Präparate sind alle gelblich gefärbt. Auch hier läßt sich die Farbe durch Destillation nicht entfernen.

α-Penta-iso-valeryl-glucose⁴⁾ $C_{31}H_{52}O_{11}$ (600,42). 1,8 g Glucose werden in 10 ccm Pyridin suspendiert und mit 10,2 g Isovaleriansäureanhydrid zusammengebracht und bis zum vollständigen Verschwinden der Glucose bei Zimmertemperatur stehengelassen, was mehrere Tage in Anspruch nimmt. Die wasserklare Lösung wird im Vakuum eingedunstet, das Pyridin entfernt und aufgearbeitet. Das Präparat geht einheitlich über. Siedepunkt 242°, Ölbad 280°, 3 mm Druck. Krystalle, die höher schmelzen als die isomere Verbindung.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+2,280 \cdot 100}{2 \cdot \frac{0,6525 \cdot 100}{25}} = +43,68^\circ \text{ in Chloroform.}$$

¹⁾ Kurt Heß u. Ernst Meßmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 510 [1921].

²⁾ Kurt Heß u. Ernst Meßmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 513 [1921].

³⁾ Kurt Heß u. Ernst Meßmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 512 [1921].

⁴⁾ Kurt Heß u. Ernst Meßmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 514 [1921].

Penta-iso-valeryl-iso-glucose¹⁾ $C_{31}H_{52}O_{11}$ (600,42). 1,8 g Glucose in 10 ccm Pyridin und 10 ccm Chloroform bei etwa -15° mit 6,5 g Isovaleriansäurechlorid in 10 ccm Chloroform zusammengebracht, ergeben nach der Aufarbeitung 4,3 g Pentaester. Siedepunkt 242° . Ölbad $270-280^{\circ}$ bei 2 mm. Das Destillat war nahezu farblos und kristallisierte nach einiger Zeit vollständig zu einer bei etwa 43° schmelzenden, in langen Nadeln erstarrten Masse. Die Substanz ist in allen Lösungsmitteln spielend löslich und konnte nur dadurch umkristallisiert werden, daß eine alkoholische Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und abgekühlt wird. Dabei wird mit Krystallen geimpft. Die zuerst als farbloses Öl sich abscheidende Substanz erstarrt bald krystallinisch. Weiche Krystallnadeln.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+6,785 \cdot 100}{2 \cdot \frac{1,128 \cdot 100}{25}} = +75,19^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

β -Pentaisovaleryl-glucose²⁾ $C_6H_7O_6(C_5H_9O)_5$. Mol.-Gewicht 600,42. 5,4 g β -Glucose werden mit 13 g trockenem Pyridin übergossen, mit 70 ccm Chloroform versetzt, stark abgekühlt dann in kleinen Portionen mit 19,8 g Isovalerychlorid in 50 ccm kaltem Chloroform versetzt. Der Zucker geht rasch, nach etwa $\frac{1}{4}$ stündigem Schütteln, mit carminroter Farbe in Lösung. Nachdem die Reaktionsflüssigkeit beim Versetzen mit Alkohol keine schwer lösliche Substanz ausscheidet, wird die Lösung unter vermindertem Druck möglichst stark verdampft, der Rückstand mit Alkohol versetzt, wiederum verdampft, wobei ein krystallinischer Rückstand zurückbleibt. Er wird in 40 ccm heißem Alkohol suspendiert; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in schönen, langen, farblosen Nadeln ab. Ausbeute 6,5 g. Zur völligen Reinigung wird aus 30 ccm heißem Alkohol umgelöst, wobei die Substanz in zentimeterlangen, sehr dünnen Nadeln erhalten wird.

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Äther, Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Essigäther, in heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol und Methylalkohol, schwer löslich in Wasser. Im Capillarrohr erhitzt, sintert bei 90° und schmilzt bei 92° zu einer farblosen Flüssigkeit. Für die optische Bestimmung dient eine Lösung in Chloroform. 0,4469 g Substanz, Gesamtgewicht 12,578, spez. Gewicht 1,45, dreht Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um $+0,47^{\circ}$ nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = +9,1^{\circ}$ in Chloroform.

α -Pentacapronyl-glucose³⁾ $C_{26}H_{42}O_{11}$ (670,68). Es werden in Reaktion gebracht 1,8 g Glucose in 20 ccm Pyridin und 10 ccm Chloroform bei etwa -15° mit 10 g (Theorie 6,72) n-Capronsäurechlorid und 10 ccm Chloroform. Wird die Säurechloridlösung in sehr kleinen Portionen zugegeben, so erhält man eine farblose Reaktionslösung, in der nach 3—4 tägigen Stehen bei $15-18^{\circ}$ die Glucose verschwunden ist. Nach dem Aufarbeiten, d. h. Aufnahme des Rückstandes nach dem Verdunsten von Chloroform und Pyridin mit Äther, wobei Pyridinchlorhydrat und Additionsprodukt von überschüssigem Säurechlorid an Pyridin zurückbleibt, erhält man einen farblosen Sirup, der sich in einem Vakuum von 1—2 mm nicht mehr unzersetzt destillieren läßt. Dagegen destilliert die Substanz unzersetzt im Hochvakuum von 0,01 mm. Dabei wird ein Vorlauf abgefangen. Die Hauptmenge geht als schwach gelb gefärbtes, klares Öl über, das nach nochmaliger Destillation analysenrein ist. Siedepunkt $240-245^{\circ}$, Ölbad 285 bis 295° , Druck 0,01 mm.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+2,250 \cdot 100}{2 \cdot \frac{0,6352 \cdot 100}{25}} = +44,28^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

Dieselbe Verbindung entsteht aus n-Capronsäureanhydrid. Der Drehwert war

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+1,42 \cdot 100}{2 \cdot \frac{0,3990 \cdot 100}{25}} = +44,48^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

α -Pentalauryl-glucose⁴⁾ $C_6H_7O_6(C_{12}H_{23}O)_5$. Mol.-Gewicht 1091,02. 1,8 g trockne, fein gepulverte α -Glucose werden mit 4,4 g Pyridin übergossen, dann 30 ccm Chloroform zugefügt

¹⁾ Kurt Heß u. Ernst Meßmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 514 [1921].

²⁾ G. Zemplén u. Eduard Desiderius László, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 917 [1915].

³⁾ Kurt Heß u. Ernst Meßmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 515 [1921].

⁴⁾ G. Zemplén u. Eduard Desiderius László, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 917 [1915].

und das mit Kältemischung stark gekühlte Gemisch mit einer ebenfalls gekühlten Lösung von 10,9 g Laurylchlorid in 20 ccm Chloroform in kleinen Portionen unter Schütteln versetzt. Nach 4stündigem Schütteln geht der Zucker bis auf Spuren in Lösung. Nach 24stündigem Stehen wird das Chloroform unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand mit Alkohol versetzt und abermals unter vermindertem Druck eingedampft, wobei die Substanz erstarrt. Sie wird in heißem Alkohol suspendiert und beim Abkühlen scheidet sich ein krystallinischer Kuchen ab, der scharf abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird. Ausbeute 6 g. Man löst in 20 ccm Chloroform, setzt 50 ccm Alkohol zu und läßt das Chloroform langsam bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Nach 24 Stunden scheidet sich die Substanz in (bis 1 cm langen) sehr feinen farblosen Nadeln aus: 3 g. Die Mutterlauge gibt bei mehrtägigem Stehen eine zweite Krystallisation: 1,5 g.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, heißem Essigäther, heißem Aceton, schwerer in heißem Alkohol, noch schwerer in kaltem Alkohol. Im Capillarrohr rasch erhitzt, sintert sie gegen 48° und schmilzt bei 52° zu einer farblosen Flüssigkeit. Für die optische Bestimmung dient eine Lösung in Chloroform. Z. B. 0,2416 g Substanz in Chloroform, Gesamtgewicht 11,237 g, spez. Gewicht 1,455, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° + 1,30° nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = +40,62^\circ$ in Chloroform.

β -Pentalauryl-glucose¹⁾ $C_6H_7O_6(C_{12}H_{23}O)_5$. Mol.-Gewicht 1091,02. Als Ausgangsmaterial diente 1,8 g β -Glucose und dieselben Substanzen in demselben Gewichtsverhältnis, wie es bei der Bereitung der α -Verbindung angegeben ist. Die Reaktion ist viel rascher, schon nach $\frac{1}{4}$ Stunde zu Ende geführt, indem der Zucker verschwindet und ein carminrotes Reaktionsgemisch entsteht. Dabei entstehen zwei Flüssigkeitsschichten. Das Chloroform wird unter vermindertem Druck abdestilliert, dann der Rückstand mit Alkohol versetzt, unter vermindertem Druck wieder verdampft, dann der Rückstand in 60 ccm heißem Alkohol suspendiert und 24 Stunden stehengelassen. Die ausgeschiedene krystallinische Substanz wird in 20 ccm Chloroform gelöst und 50 ccm Alkohol zugesetzt. Langsam beginnt die Ausscheidung der Substanz in sternförmig geordneten, feinen farblosen Nadeln. Ausbeute 6 g.

Die Verbindung zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die isomere α -Verbindung. Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt sie bei 60° zu sintern und schmilzt bei 66° zu einer farblosen Flüssigkeit. Für die optische Bestimmung dient die Lösung in Chloroform, z. B. 0,7241 g Substanz, Gesamtgewicht 11,7237 g spez. Gewicht 1,44, drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr um + 0,35° nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = +3,9^\circ$ in Chloroform.

α -Pentapalmityl-glucose¹⁾²⁾ $C_6H_7O_6(C_{16}H_{31}O)_5$. Mol.-Gewicht 1371,3. 1,65 g α -Glucose werden mit 3,9 g Pyridin und 30 ccm Chloroform übergossen und unter Kühlung mit 13,7 g Palmitylechlorid in 20 ccm Chloroform gelöst, in kleinen Portionen versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich carminrot und nach 8stündigem Schütteln geht der Zucker vollkommen in Lösung, wobei die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt. Es bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten. Aus der oberen Schicht scheiden sich nach 2 tägigem Stehen mit bloßem Auge sichtbare, feine, farblose Nadeln ab, die abgesaugt werden (3 g). Die Mutterlauge gibt beim Versetzen mit Alkohol noch 8 g der Verbindung. Aus heißem Lösungsmittel scheidet sich das Produkt nicht deutlich krystallisiert aus, deshalb wird in Chloroform gelöst und mit 2 Volumen Alkohol versetzt. Beim allmählichen Verdunsten des Chloroforms wird die Verbindung in schönen Nadeln erhalten, die bei 72° sintern und bei 75° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, Äther, Petroläther, in heißem Aceton, und Essigäther, schwer löslich in Alkohol, so gut wie unlöslich in Wasser.

Für die optische Bestimmung dient die Lösung in Chloroform, z. B. 0,1787 g Substanz, Gesamtgewicht 12,0248 g, spez. Gewicht 1,47, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um + 0,65° nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = +29,7^\circ$.

β -Pentapalmityl-glucose¹⁾ $C_6H_7O_6(C_{16}H_{31}O)_5$. Mol.-Gewicht 1371,3. 1,65 g feingepulverte β -Glucose werden mit 3,9 g Pyridin und 30 ccm Chloroform übergossen, mit Kältemischung gekühlt und 13,7 g Palmitylechlorid in 20 ccm Chloroform gelöst in kleinen Anteilen zugesetzt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Schütteln ist der Zucker verschwunden und es bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten. Nach 3stündigem Stehen bei niedriger Temperatur (etwa 10°) erstarrt die obere Schicht. Die Reaktionsmasse wird jetzt mit 450 ccm Alkohol zerrieben, auf dem Wasserbade erwärmt und dann 12 Stunden stehengelassen. Dabei scheidet sich ein farbloser, krystal-

¹⁾ G. Zemplén u. Eduard Desiderius László, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 917 [1915].

²⁾ Majory Stephenson, Biochemical Journal **7**, 429 [1913].

linischer Niederschlag, welcher abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und dann in 60 ccm heißem Aceton gelöst wird. Bei langsamem Erkalten scheidet sich die Verbindung in Form von farblosen kugelförmigen Aggregaten, die eine mikrokristallinische Struktur besitzen. Ausbeute 8 g.

Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äther und Petroläther, leicht löslich in heißem Aceton, in Alkohol und so gut wie unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen im Capillarrohr sintert die Substanz bei 68° und schmilzt bei 72° zu einer farblosen Flüssigkeit. Für die optische Bestimmung dient die Lösung in Chloroform, z. B. 1,1844 g Substanz, Gesamtgewicht 12,4537 g, spez. Gewicht 1,42, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um + 0,63° nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = + 4,6^\circ$ in Chloroform.

α -Pentastearyl-glucose¹⁾ $C_{96}H_{182}O_{11}$. 0,9 g Glucose werden in 30 ccm Chloroform und 10 ccm Pyridin suspendiert und dann bei etwa -10° eine Auflösung von 10,5 g reinem Stearinsäurechlorid in 10 ccm Chloroform portionsweise gegeben. Es haben sich reichliche Mengen kristallinischer Massen abgeschieden, wahrscheinlich das Additionsprodukt von Säurechlorid an Pyridin, so daß die Lösung nahezu erstarrt. Es tritt kaum Verfärbung ein. Man beobachtet aber beim Erhöhen der Temperatur auf 15–18°, daß an der Begrenzung Glucose mit den Kristallausscheidungen Gelbfärbung eintritt, was wohl als die beginnende Umsetzung des Säurechlorids mit der Glucose gedeutet werden kann. Man bringt es auf ein gelinde siedendes Wasserbad, nach 6stündigem Erhitzen tritt beim Abkühlen kristallinische Abscheidung ein, die sich beim Einstellen in Eis vermehrt: kugelige strahlige Aggregate. Nach dem Abnutschen wird aus viel Alkohol umgelöst, wobei schneeweiße, flockige scheinbar kristallinische Massen erhalten werden. Ausbeute 4,5 g, Schmelzp. 70–71°, konstant auch nach weiterem Umlösen.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 3,690 \cdot 100}{2 \cdot \frac{1,5160 \cdot 100}{25}} = + 34,17^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Die Löslichkeiten sind ähnliche wie bei der Palmitinverbindung. Die Substanz ist geschmacklos.

β -Pentastearyl-glucose²⁾ $C_6H_7O_6(C_{18}H_{35}O)_5$. 1,2 g scharf getrocknete Glucose wird mit 16 g trockenem Pyridin gekocht, bis vollständige Lösung eintritt, und nach dem Erkalten mit 70 ccm Chloroform versetzt. Das abgekühlte Gemisch wird langsam mit 35 g Stearylchlorid in 35 ccm Chloroform versetzt. Beim Schütteln verschwindet nach und nach der Zucker und allmählich beginnt die Ausscheidung der neuen Verbindung, die die Reaktionsmasse breiartig erfüllt. Nach 12stündigem Schütteln wird das Reaktionsprodukt abgesaugt, und dann mit Alkohol verrieben, wobei die Substanz hart kristallinisch wird und sich leicht absaugen läßt. Die erste Mutterlauge scheidet beim Versetzen mit Alkohol und längerem Stehen noch 5 g der Verbindung aus. Das Produkt wird in 150 ccm heißem Aceton gelöst und langsam erkalten gelassen. Dabei scheiden sich farblose kugelförmige Aggregate, die eine mikrokristallinische Struktur besitzen, ab. Ausbeute im ganzen 22 g.

Die Verbindung löst sich leicht in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, in warmem Äther und in warmem Petroläther, ist leicht löslich in heißem Aceton und Essigäther, schwer in den kalten Lösungsmitteln, löst sich schwer in Alkohol, noch schwerer in Methylalkohol, und ist so gut wie unlöslich in Wasser. In Pyridin ist die Substanz in der Wärme leicht löslich, in der Kälte schwer löslich. Für ihre Reinigung eignet sich das Umlösen aus heißem Aceton. Beim Erhitzen im Capillarrohr sintert die Substanz bei 72° und schmilzt vollständig bei 78° zu einer farblosen Flüssigkeit. Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform: 0,7190 g Substanz, Gesamtgewicht 11,6154 g spez. Gewicht 1,43, drehte Natriumlicht in 1-dm-Rohr bei 20° um + 1,25° nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = + 14,12^\circ$.

β -Monostearyl-tetraacetyl-glucose³⁾ $C_{32}H_{54}O_{11}$ (614,59). Entsteht durch Einwirkung von stearinsäurem Silber auf Acetobrom-glucose in Xylollösung. 1,05 g Acetobromglucose werden in 20 ccm Xylol mit 0,95 g stearinsäurem Silber auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, wobei die Umsetzung schnell erfolgt. Die Xylollösung wird im Vakuum eingedunstet, der Rückstand mit Äther aufgenommen und durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge etwas Stearinsäure entfernt. Der ätherische Rückstand wird beim Verreiben mit etwas Ligroin kristallinisch und schmilzt scharf bei 78°. Nach dem Umlösen aus einer konzentrierten Äther-Petrolätherlösung kristallisiert die Substanz in kleinen Rosetten, wobei sich der Schmelzpunkt nicht ändert.

¹⁾ Kurt Heß u. Ernst Meßmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 517 [1921].

²⁾ G. Zemplén u. Eduard Desiderius László, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 920 [1915].

³⁾ Kurt Heß u. Ernst Meßmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 518 [1921].

α -Pentaoleyl-glucose¹⁾ $C_{96}H_{172}O_{11}$ (1501,37). Aus 1,8 g Glucose in 20 ccm Pyridin und 10 ccm Chloroform einerseits sowie 15,1 g Ölsäurechlorid in 10 ccm Chloroform. Bei 15—18° scheidet sich eine farblose, ölige Schicht am Boden ab. Nach Zugabe von 10 ccm Chloroform und Erwärmen wird auf dem Wasserbade mehrere Stunden am Rückfluß gelinde erwärmt. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes befindet sich nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur in der Chloroformlösung, die nach der Abtrennung von dem am Boden liegenden Öl im Vakuum eingedunstet wird. Es wird dann nach Aufnahme mit Wasser und Äther mit verdünnter Schwefelsäure das Pyridin vollkommen entfernt. Hierbei entsteht eine lästige Emulsion, die durch Kochsalzzusatz gelindert wird. Danach wird mit verdünnter Natronlauge gewaschen und die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet. Während des Trocknens scheiden sich Anteile von Natriumoleat ab. Die letzten Anteile von Oleat werden durch Aufnahme des Ätherrückstandes in Petroläther zur Abscheidung gebracht. Vor der Analyse wird das nach dem Abdunsten des Petroläthers erhaltene Präparat (Ausbeute 7 g) mehrere Male mit heißem absolutem Alkohol gewaschen und dabei der vom Alkohol aufgenommene Anteil verworfen. Auf diese Weise erhält man das Ölsäurederivat analysenrein. Es stellt ein etwas bräunlich verfärbtes, verhältnismäßig dünnflüssiges Öl dar, das sich im Vakuum von 1—2 mm nicht destillieren läßt.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+1,36 \cdot 100}{1 \cdot \frac{0,494 \cdot 100}{10}} = +27,51^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Monobenzoyl-glucose²⁾ $C_6H_{11}O_6 \cdot C_7H_5O = C_{13}H_{16}O_7 + H_2O$ (302,14). Für ihre Darstellung kann man sowohl die Benzoyl-diaceton-glucose wie die Benzoyl-monoacetonverbindung als Ausgangsmaterial benutzen. Die Arbeitsweise ist die gleiche, nur geht im zweiten Falle die Reaktion etwas rascher vonstatten. Das bequemere Ausgangsmaterial bildet die Diacetonverbindung. Man löst 15 g bei 70° in 150 ccm 50 proz. Essigsäure und fügt 150 ccm n-Schwefelsäure und 75 ccm Wasser von derselben Temperatur zu. Dabei scheidet sich ein Öl aus. Bewahrt man jetzt das Gemisch unter häufigem Umschütteln 4 Stunden bei 70° auf, so geht das Öl größtenteils wieder in Lösung, und die Flüssigkeit reduziert zum Schluß sehr stark die Fehlingsche Lösung. Sie wird nach dem Abkühlen mit reinem Bariumcarbonat neutralisiert, filtriert und der schlammige Rückstand sorgfältig mit Alkohol und Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird unter geringem Druck zur Trockne verdampft und mit viel Aceton ausgelaut, wobei das Bariumacetat zurückbleibt. Beim Verdunsten des Acetons hinterbleibt gewöhnlich eine amorphe Masse. Daraus wurden zuerst Krystalle erhalten durch Lösen in heißem Essigäther und Verdunsten im Exsiccator, wobei sich lange, weiße Strähnen bilden, die zum größeren Teil aus dem krystallisierten Hydrat der Benzoylglucose bestehen, aber auch etwas amorphe, wasserfreie Substanz enthalten. Bequemer zur Reinigung ist die Krystallisation aus Aceton, wobei man das krystallisierte Hydrat erhält. Dasselbe scheidet sich manchmal direkt in derben glänzenden Krystallen ab, wenn man die eben erwähnte acetonische Lösung des Rohproduktes auf ungefähr 15 ccm einengt und längere Zeit stehen läßt. Rascher erfolgt die Krystallisation beim Impfen. Zur Reinigung der Krystalle löst man in etwa der 10fachen Menge warmem Aceton und läßt nach dem Impfen bei Zimmertemperatur stehen. Die Ausbeute an umkrystallisiertem Hydrat beträgt bei gutgeleiteter Operation die Hälfte der angewandten Diacetonverbindung oder 60% der Theorie.

$$\text{Nach 10 Minuten: } [\alpha]_D^{21} = \frac{+4,59^\circ \cdot 3,1085}{2 \cdot 0,1542 \cdot 1,011} = +45,76^\circ \text{ (in Wasser).}$$

$$\text{Nach 24 Stunden: } \alpha = +4,47^\circ, [\alpha]_D^{21} = +44,57^\circ.$$

$$\text{Nach 10 Minuten: } [\alpha]_D^{20} = \frac{+1,88^\circ \cdot 2,2312}{1 \cdot 0,1093 \cdot 0,811} = 47,32^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

$$\text{Nach 24 Stunden: } \alpha = +1,96^\circ, [\alpha]_D^{20} = +49,34^\circ.$$

Das Hydrat hat keinen konstanten Schmelzpunkt, es beginnt gegen 98° zu sintern und schmilzt gegen 104—106° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich gegen 120° aufbläht und bei höherer Temperatur langsam bräunt.

Die wasserfreie Substanz ist amorph und hygroskopisch, während das krystallisierte Monohydrat diese Eigenschaften nicht hat. Wasserfreie Verbindung und Hydrat sind in kaltem

¹⁾ Kurt Heß u. Ernst Meßmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 518 [1921].

²⁾ E. Fischer u. Hartmut Noth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 326 [1918].

Wasser ziemlich leicht löslich. Sie lösen sich auch leicht in Alkohol, warmem Essigäther und Pyridin; dagegen schwer in Benzol, Chloroform und fast gar nicht in Äther oder Petroläther. Die wässrige Lösung reagiert neutral und schmeckt stark bitter. Die Substanz reduziert die Fehlingsche Lösung nahezu ebenso stark wie die entsprechende Menge Glucose. Mit alkoholischer Kalilauge gibt sie sehr bald den Geruch nach Benzoesäure-äthylester.

Durch Erhitzen mit n-Salzsäure auf dem Wasserbade wird die Benzoylglucose ziemlich rasch in Benzoesäure und Traubenzucker gespalten. Schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde läßt sich Benzoesäure in reichlicher Menge nachweisen.

Benzoyl-monoaceton-glucose ¹⁾ $C_6H_5O_6(C_3H_6)_2C_7H_5O = C_{16}H_{20}O_7$ (324,16). 10 g Benzoyl-monoaceton-glucose werden in 45 cm Alkohol von 50° gelöst mit 15 cm 2 n-Schwefelsäure von 50° vermischt und 70 Minuten bei 50° aufbewahrt. Die gekühlte Lösung wird dann mit n-Natronlauge gegen Lackmus neutralisiert, unter geringem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Essigäther ausgekocht. Der filtrierte Essigäther hinterläßt beim Verdampfen unter vermindertem Druck eine krystallinische Masse, die zum größten Teil aus Benzoyl-monoaceton-glucose besteht, aber auch noch etwas Benzoyldiacetonglucose enthalten kann. Um diese zu entfernen, wird mit kaltem Äther ausgelaugt, worin die Benzoyl-monoaceton-glucose sehr schwer löslich ist. Durch Umkrystallisieren des Rückstandes aus heißem Methylalkohol erhält man ein reines Präparat. Ausbeute 6,8 g entsprechend 76% der Theorie.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0,059^\circ \cdot 3,8250}{2 \cdot 0,0191 \cdot 0,7944} = +7,4^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Die reine Benzoyl-monoaceton-glucose schmilzt bei 195—197° (korr.) ohne Bräunung und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Sie ist in kaltem Wasser, Äther, Petroläther sehr schwer löslich, auch von kaltem Alkohol wird sie nur wenig aufgenommen. Viel leichter löst sie sich in der Hitze in Alkohol, Aceton, Essigäther und Chloroform. Auch von warmem Eisessig wird sie ziemlich leicht gelöst.

Benzoyl-di-acetonglucose ¹⁾ = **3-Benzoyl-di-acetonglucose** ²⁾ $C_6H_7O_6(C_3H_6)_2C_7H_5O = C_{19}H_{24}O_7$ (364,19). Für ihre Darstellung werden 10 g Diaceton-glucose mit 5,7 g Chinolin und 5,5 g Benzoylchlorid im verschlossenen Gefäß bei 50—55° aufbewahrt. Allmählich scheidet sich Chinolin-Hydrochlorid ab, und schließlich wird die ganze Masse fest. Nach $2\frac{1}{2}$ —3 Tagen wird mit Wasser und Äther bis zur Lösung geschüttelt, dann die ätherische Schicht durch sukzessives Waschen mit 2proz. Schwefelsäure, 2proz. Kaliumcarbonatlösung und Wasser gereinigt, schließlich filtrierte und unter geringem Druck verdampft. Löst man den zähflüssigen Rückstand in wenig Aceton und läßt diese Lösung langsam im Exsiccator verdunsten, so entsteht eine schwach gelbe, größtenteils krystallinische Masse. Zur Reinigung löst man in etwa 70 cm heißem Ligroin (Siedepunkt 90°), wobei eine kleine Menge (0,5—1 g) eines gelblichen Pulvers zurückbleibt. Die Lösung wird mit etwas Tierkohle gekocht, filtrierte, auf etwa $\frac{1}{2}$ ihres Volumens eingeeengt, abgekühlt und geimpft, wobei bald Krystallisation erfolgt. Bei Aufarbeitung der Mutterlauge beträgt die Ausbeute an fast reinem Produkt 12,6 g oder 90% der Theorie. Bei der Darstellung der Benzoyl-diaceton-glucose kann an Stelle des Chinolins auch Pyridin verwendet werden.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-2,00^\circ \cdot 1,5140}{1 \cdot 0,8068 \cdot 0,0755} = -49,7^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-2,00^\circ \cdot 1,7385}{1 \cdot 0,8065 \cdot 0,0869} = -49,6^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Die Substanz schmilzt nach Sintern von 60° ab bei 63—64° (korr.). Sie destilliert im Hochvakuum unzersetzt. Auch bei gewöhnlichem Druck kann sie in kleiner Menge destilliert werden. Sie schmeckt mäßig bitter und reduziert die Fehlingsche Lösung nicht. In Wasser ist sie sehr schwer löslich, dagegen löst sie sich recht leicht in den gewöhnlichen organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin ¹⁾.

β -Tetraacetyl-1-benzoyl-glucose ³⁾ $C_6H_7O_6(CO \cdot CH_3)_4(CO \cdot C_6H_5)$. Mol.-Gewicht 452,19. 10 g Aceto-bromglucose werden mit 10 g Silberbenzoat und 60 cm Benzol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Die Bromabspaltung ist nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen be-

¹⁾ E. Fischer u. Hartmut Noth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 324 [1918].

²⁾ P. Karrer u. C. Hurwitz, Helv. chim. acta **4**, 732 [1921].

³⁾ G. Zemplén u. Eduard Desiderius László, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 923 [1915].

endet. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, wobei der Rückstand krystallinisch erstarrt. Einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Alkohol genügt zur Reinigung. Ausbeute 85% der Theorie. Aus Tetraacetyl-glucose mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Chinolin in Chloroformlösung. Ausbeute 86%¹⁾.

Die Substanz bildet farblose, glänzende Prismen. Im Capillarrohr erhitzt, sintert bei 143° und schmilzt bei 146° zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie ist leicht löslich in Chloroform und in heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, schwer löslich in Wasser.

Für die optische Bestimmung dient die Lösung in Chloroform, z. B. 0,2544 g Substanz; Gesamtgewicht 12,650 g, spez. Gewicht 1,45, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um $-0,82^\circ$ nach links, mithin $[\alpha]_D^{20} = -28,1^\circ$ in Chloroform²⁾.

$[\alpha]_D^{21} = -26,6^\circ$ (0,0729 g in Chloroform zu 3,6884 g gelöst, spez. Gewicht 1,465, zeigten in 1-dm-Rohr $\alpha = -0,77^\circ$).

1-Benzoyl-tetraacetyl- α -glucose³⁾ $C_6H_5CO \cdot (CH_3 \cdot CO)_4 \cdot C_6H_7O_6$. Entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Chinolin auf Tetraacetyl- α -glucose in Chloroformlösung. Dann wird das Chinolin entfernt, das Chloroform im Vakuum verjagt und der Rückstand in wenig warmem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen krystallisiert ein Gemisch von α - und β -Benzoat mit einer spezifischen Drehung von $+45^\circ$. Sie werden mit der fünffachen Menge Äther bei -15° $\frac{1}{4}$ Stunde sorgfältig ausgelaugt und der Äther verdampft. Der Rückstand krystallisiert beim Verreiben mit einigen Tropfen Alkohol vollständig. Um die letzten Anteile β -Verbindung zu entfernen, verreibt man mit der 10fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff bei 0° gründlich. Der Rückstand wird in wenig Essigäther gelöst, mit Tierkohle gekocht und mit Petroläther versetzt, wobei lange farblose Nadeln ausfallen. Der Schmelzpunkt wird manchmal zu $60-63^\circ$, häufig aber auch $10-20^\circ$ niedriger gefunden, ohne daß die Drehung einen Unterschied zeigt. Wahrscheinlich handelt es sich um Dimorphie. $[\alpha]_D^{18} = +113^\circ$ (0,0648 g in Chloroform zu 3,245 g gelöst, spez. Gewicht 1,467, zeigten in 1-dm-Rohr $\alpha = +3,31^\circ$). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigäther und Aceton, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Petroläther und Wasser.

Dibenzoyl-glucose⁴⁾ $C_6H_{10}O_6(C_7H_5O)_2 = C_{20}H_{20}O_8$ (388,16). 4 g Acetyl-dibenzoylmonaceton-glucose werden in 40 cem gewöhnlichem Aceton gelöst, mit 10 cem 5 n-Schwefelsäure versetzt und das Gemisch in einer Druckflasche 2 Stunden bei 90° aufbewahrt. Die Flüssigkeit bräunt sich dabei und reduziert zum Schluß stark die Fehlingsche Lösung. Sie wird nun mit 200 cem Wasser versetzt, wobei ein braunes Öl ausfällt, und unter geringem Druck auf das ursprüngliche Volumen eingedampft. Handelt es sich ausschließlich um die Isolierung der Dibenzoyl-glucose, so wird der beim erstmaligen Eindampfen und Abtreiben des Acetons ausfallende Sirup direkt mehrmals ausgeäthert, der ätherische Auszug zuerst mit wenig einprozentiger Kaliumcarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen, filtriert und schließlich unter vermindertem Druck verdampft. Den braunen sirupösen oder blasigen Rückstand löst man in warmem käuflichen Chlorbenzol, konzentriert diese Lösung unter vermindertem Druck auf ungefähr 10 cem und läßt bei Zimmertemperatur langsam verdunsten. Dabei scheidet sich die Dibenzoyl-glucose in feinen, schwach gelblichen Nadelchen (1,7 g) ab. Die Mutterlauge gibt noch eine geringe zweite Krystallisation. Gesamtausbeute 1,9 g oder 57% der Theorie.

Zur völligen Reinigung wird 1 g wieder in warmem Chlorbenzol gelöst und unter vermindertem Druck auf ungefähr 15 cem eingeeengt. Beim eintägigen Stehen fallen 0,8 g farbloser, kurzer Nadeln aus. An Stelle der Nadeln erhält man zuweilen wetzsteinähnliche Formen oder wohl ausgebildete sechseckige Plättchen.

$$\text{Nach 10 Minuten: } [\alpha]_D^{19} = \frac{+2,30^\circ \cdot 1,2621}{1 \cdot 0,0637 \cdot 0,8105} = +56,2^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

$$\text{Nach 6 Tagen: } \alpha = +2,73^\circ; [\alpha]_D^{19} = +66,7^\circ.$$

Im Capillarrohr beginnt die Substanz gegen 141° zu sintern und schmilzt bei $145-146^\circ$ (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, die über 180° anfängt, braun zu werden, und sich gegen 200° stark zersetzt.

¹⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 1760—1804 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 152.

²⁾ Géza Zemplén u. Eduard Desiderius László, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 923 [1915].

³⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 829—854 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 1009.

⁴⁾ E. Fischer u. Hartmut Noth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 337 [1918].

Sie löst sich in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem etwas leichter, kommt aber beim Erkalten nicht wieder heraus. In Alkohol, Essigäther, Aceton, Pyridin ist sie leicht löslich, schwerer in Äther, Chloroform, Acetylentetrachlorid, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Ligroin. Sie läßt sich auch aus Äther, Essigäther, Benzol, leichter aus Äthylbutyrat, Bromoform und Diäthylmalonsäureester umkrystallisieren, aber nicht so gut wie aus Chlorbenzol. In kaltem Kaliumbicarbonat ist sie nahezu unlöslich. Von alkoholischem Alkali wird sie in der Kälte rasch verseift, wobei der Geruch nach Benzoesäureäthylester auftritt, und die mit Wasser versetzte Flüssigkeit reduziert dann stark die Fehlingsche Lösung.

Acetyl-dibenzoyl-aceton-glucose ¹⁾ $C_6H_5O_6(C_3H_5)(C_7H_5O)_2 \cdot C_2H_3O = C_{25}H_{26}O_9$ (470,21). 5 g Acetyl-monaceton-glucose werden in 6,5 g Pyridin (4,3 Mol.) gelöst, auf 0° abgekühlt und unter dauernder Kühlung mit 5,6 g Benzoylchlorid (2,1 Mol.) versetzt. Die Mischung erstarrt bald krystallinisch. Zur Vervollständigung der Reaktion wird sie noch 12 Stunden bei 50° aufbewahrt, dann in Wasser und wenig Äther gelöst, der abgehobene Äther noch mit Wasser gewaschen und in der Kälte verdunstet. Dabei scheidet sich die Substanz in mehrseitigen, oft langgestreckten Plättchen ab. Ausbeute 7,1 g oder fast 80% der Theorie.

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{-2,95^\circ \cdot 2,7930}{1 \cdot 0,1384 \cdot 0,8047} = -73,98^\circ \text{ (in Aceton).}$$

Die Substanz schmilzt nach geringem Sintern bei 114—115° (korr.). Sie ist in Wasser sehr schwer löslich und löst sich auch ziemlich schwer in kaltem Methyl- oder Äthylalkohol, denn eine in der Wärme bereitete 5proz. äthylalkoholische Lösung scheidet bei Zimmertemperatur noch reichlich Krystalle ab. In den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin ist sie leicht löslich.

Tribenzoyl-glucose ²⁾ (Bd. II, S. 329) $C_6H_5O_6(CO \cdot C_6H_5)_3$; $C_{27}H_{24}O_9 + CCl_4$ (646,03). Löst man 3 g Tribenzoyl-aceton-glucose in 36 ccm warmem Eisessig und gibt nach dem Abkühlen allmählich 18 ccm konzentrierte wässrige Salzsäure ($D = 1,19$) zu, so scheidet sich zwar anfangs ein farbloses Öl ab, das aber beim Umschütteln jedesmal wieder in Lösung geht. Die von der kleinen Menge eines festen Körpers abfiltrierte Flüssigkeit bleibt $\frac{1}{2}$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur, wird dann mit ziemlich viel Eis und Wasser versetzt und das abgeschiedene Öl mehrmals ausgeäthert. Um die ätherische Lösung von Säuren zu befreien, wird sie mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt, dann noch mit etwas Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand ist ein farbloses, in der Kälte fest werdendes Öl, das in kaltem Wasser und Petroläther recht schwer, in Alkohol, Äther, Benzol und Essigäther sehr leicht löslich ist und nur einen schwachen, wenig charakteristischen Geschmack hat. Es wird mit warmem Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, beim Abkühlen trübt sich die Lösung, und es bilden sich bald in reichlicher Menge Nadeln oder Prismen. Sie sind eine Verbindung der Tribenzoyl-glucose mit Tetrachlorkohlenstoff. Die Krystalle haben keinen scharfen Schmelzpunkt. Im Capillarrohr sintern sie stark von 65° an und schäumen über 80° auf; das hängt mit der Abspaltung des Tetrachlorkohlenstoffes zusammen. Dieser entweicht zum großen Teil im Hochvakuum bei 76—100°. Es ist bisher nicht gelungen, die Tribenzoylglucose aus anderen Lösungsmitteln krystallisiert zu erhalten. Löst man nämlich obige Krystalle in Äther, Alkohol, Aceton und läßt verdunsten, so bleibt immer nur ein zähes Öl zurück, das zweifellos Tribenzoyl-glucose ist; denn es reduziert stark die Fehlingsche Lösung und kann durch Umlösen aus Tetrachlorkohlenstoff wieder in obige Krystalle zurückverwandelt werden. Die krystallisierte Verbindung mit Tetrachlorkohlenstoff ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, dagegen in kaltem Petroläther äußerst schwer löslich. Sie schmeckt bitter. In alkoholischer Lösung dreht sie stark nach links und zeigt Mutarotation. 3 Minuten nach Auffüllung des Lösungsmittels ist

$$[\alpha]_D^{30} = \frac{-4,24^\circ \cdot 1,946}{0,136 \cdot 0,8064} = -75,24^\circ.$$

Nach 5 Minuten war $[\alpha]_D^{30} - 76,12^\circ$, nach 8 Minuten $- 77^\circ$ nach 38 Minuten $- 85^\circ$, nach 20 Stunden $- 91,7^\circ$. Im Gegensatz dazu dreht die Pentabenzoyl-glucose ³⁾ nach rechts $[\alpha]_D^{30} + 25,4^\circ$. Es gelingt leicht, die Tribenzoyl-glucose durch Aceton, etwas Salzsäure in die hübsch krystallisierende Tribenzoyl-aceton-glucose zurückzuverwandeln. Semicarbazon. 2,2 g krystallisierte Tri-

¹⁾ E. Fischer u. Hartmut Noth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 336 [1918].

²⁾ E. Fischer u. Charlotte Rund, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 100 [1916].

³⁾ E. Fischer u. B. Helferich, Annalen d. Chemie **333**, 88 [1911].

benzoyl-glucose + CCl_4 werden mit 0,4 g Kaliumacetat in etwa 14 cem Alkohol gelöst und dann eine Lösung von 0,45 g Semicarbazid-hydrochlorid in 3,5 cem Wasser zugegeben. Die dabei entstehende Trübung verschwindet größtenteils auf Zusatz von etwas mehr Alkohol, und die jetzt filtrierte Lösung bleibt 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur. Auf Zusatz von viel Wasser fiel ein Öl aus, das aus verdünntem Alkohol beim längeren Stehen in der Kältemischung allmählich krystallisiert.

Tribenzoyl-aceton-glucose¹⁾ $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3 = \text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_9$ (532,22). Fügt man 5 g gepulverte Monoaceton-glucose zu einem Gemisch von 11,2 g Benzoylchlorid (3,5 Mol.) und 11 g trockenem Chinolin (3,75 Mol.), so lösen sie sich unter ziemlich starker Erwärmung, und bald darauf beginnt die Abscheidung von Chinolin-hydrochlorid. Man erhitzt dann noch 7 Stunden auf etwa 65° und behandelt nach dem Erkalten die feste, z. T. gelbrote Masse mit etwa 50 cem Wasser und 75 cem Äther, wobei völlige Lösung eintritt. Aus dem Äther fällt öfters beim bloßen Stehen ein großer Teil der Substanz in hübschen Krystallen aus, deren Menge durch Zusatz von Petroläther noch vermehrt werden kann. Tritt diese Krystallisation nicht ein, so verfährt man folgendermaßen. Nachdem die abgetrennte wässrige Schicht noch zweimal ausgeäthert ist, werden die vereinigten ätherischen Auszüge zur völligen Entfernung des Chinolins mit sehr verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und mit etwas Wasser gewaschen. Riecht die ätherische Lösung jetzt noch nach Benzoylchlorid, so wird sie mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumbicarbonat einige Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die abgehobene ätherische Lösung hinterläßt dann beim Verdampfen unter vermindertem Druck ein zähes gelbes Öl. Man löst in etwa 200 cem kochendem Ligroin (Siedepunkt 90°), wobei eine geringe Menge eines bräunlichen Öles zurückbleibt. Beim Erkalten fällt in der Regel zunächst etwas Öl, und dann beginnt die Krystallisation von feinen farblosen Nadeln, die vielfach zu Knollen verwachsen sind. Die Krystalle lassen sich leicht von dem ölig bleibenden Anteil trennen. Manchmal erstarrt hinterher das Öl auch noch krystallinisch, im anderen Falle wird es wieder gelöst. Die Ausbeute schwankt etwas, sie beträgt im besten Falle, bei Verarbeitung der Mutterlauge: 10 g oder 82,5 g der Theorie. 0,3 g Benzoyl-monoaceton-glucose werden mit 0,29 g (2,2 Mol.) Benzoylchlorid und zur Lösung mit einem Überschuß von Chinolin (0,6 g) 14 Stunden bei 60° aufbewahrt. Dabei erstarrt die Masse krystallinisch. Nachdem sie mit Wasser und Äther in Lösung gebracht ist, wird der abgehobene ätherische Teil mit 1proz. Schwefelsäure und Wasser gewaschen, filtriert und nach Zusatz von etwas Ligroin verdunstet. Dabei krystallisieren farblose Nadelchen. Sie werden nach dem Absaugen wieder in Äther gelöst und mit 12proz. Kaliumbicarbonatlösung mehrere Stunden geschüttelt, um Spuren von Benzoylchlorid zu entfernen. Die abgehobene ätherische Schicht wird mit Wasser gewaschen, filtriert und nach Ligroinzusatz erneut krystallisiert. Ausbeute 0,3 g oder 61% der Theorie²⁾.

0,2082 g Substanz Gesamtgewicht der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff 4,6898 g; $d_4^{23} = 1,569$. Drehung im 1-dm-Rohr für Natriumlicht 6,40° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{23} = -91,87^\circ$.

Die Substanz schmilzt bei 119–120° (korr.) und zersetzt sich bei höherer Temperatur zum größten Teil. Sie ist in den meisten organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich, in Wasser nur äußerst schwer löslich. Die Lösung in stark verdünntem Alkohol reduziert die Fehlingsche Lösung nicht.

Das Präparat, dargestellt nach der zweiten Methode, zeigt den Schmelzpunkt 120–121° (korr.) und $[\alpha]_D^{19} = -92,0^\circ$ in Tetrachlorkohlenstoff.

Tetrabenzoyl-glucose³⁾ (Bd. II, S. 329), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_4 = \text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$ (596,22). Ähnlich der Tetraacetyl-glucose entsteht sie aus der Benzobrom-d-glucose³⁾ durch Behandlung mit Silbercarbonat. Zu dem Zweck löst man 10 g Benzobrom-d-glucose, die nicht krystallisiert zu sein braucht, in 30 cem Aceton, fügt $\frac{1}{2}$ cem Wasser und 7 g frisch dargestelltes Silbercarbonat zu und schüttelt $\frac{5}{4}$ Stunden auf der Maschine, wobei es nötig ist, von Zeit zu Zeit die freiwerdende Kohlensäure abzulassen. Die halogenfreie farblose Flüssigkeit wird über ein mit Tierkohle gedichtetes Filter abgesaugt, mit Aceton nachgewaschen und das Filtrat unter stark vermindertem Druck verdunstet. Der Rückstand ist eine farblose amorphe blasige Masse, und die Ausbeute ist fast quantitativ (8,7 g).

Dieses amorphe Präparat ist sehr wahrscheinlich ein Gemisch von zwei Stereoisomeren, deren Entstehung aus der Bromverbindung nichts Überraschendes hat. Dementsprechend

¹⁾ E. Fischer u. Charlotte Rund, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 99 [1916].

²⁾ E. Fischer u. Hartmut Noth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 325 [1918].

³⁾ E. Fischer u. Hartmut Noth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 332 [1918].

besitzt es auch keinen bestimmten Schmelzpunkt. Es beginnt schon gegen 75° zu sintern, schmilzt dann allmählich bei $105\text{--}110^\circ$ und zeigt schon bei 130° Blasenbildung. Auch das optische Verhalten steht damit in Einklang, denn die alkoholische Lösung zeigt deutliche Mutarotation.

$$\text{Nach 10 Minuten: } [\alpha]_D^{17} = \frac{+1,88^\circ \cdot 1,9337}{1 \cdot 0,0937 \cdot 0,8054} = +48,17^\circ,$$

$$\text{nach 3 Tagen: } \alpha = +2,47^\circ, [\alpha]_D^{17} = +63,29^\circ.$$

Die amorphe Tetrabenzoylglucose ist in Wasser fast unlöslich. Auch in kaltem, verdünntem Alkali löst sie sich, im Gegensatz zu der entsprechenden Tetraacetyl-glucose¹⁾, kaum. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin, ist sie leicht löslich. Die Gewinnung der krystallisierten Tetrabenzoyl-glucose kostet einige Mühe. Zwar erhält man leicht Krystalle aus Methylalkohol oder aus Pyridin, aber in beiden Fällen entstehen Additionsprodukte.

Das amorphe Präparat wird in viel heißem Ligroin (Siedepunkt $90\text{--}120^\circ$) gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich zunächst Öl ab, und aus der filtrierten Flüssigkeit fallen beim Stehen feine farblose Nadelchen aus, die oft zentrisch angeordnet sind. Sie werden abfiltriert, dann im Exsiccator über Paraffin und zum Schluß bei 78° im Hochvakuum getrocknet, wobei zwar Gewichtsverlust, aber keine Verwitterung bemerkbar ist. Das Präparat schmilzt nach geringem Sintern bei $119\text{--}120^\circ$ (korr.) zu einer zähen Flüssigkeit. Die alkoholische Lösung zeigt bei anderthalbtägigem Aufbewahren keine Mutarotation:

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+3,01 \cdot 1,7819}{1 \cdot 0,0943 \cdot 0,806} = +70,6^\circ.$$

Will man die Tetrabenzoyl-glucose aus Methylalkohol krystallisieren, so löst man das amorphe Rohprodukt in der doppelten Menge warmen Methylalkohols und läßt langsam eindunsten. Dabei scheiden sich lange, biegsame, oft kugelig angeordnete Nadeln ab. Im luft-trockenen Zustand zeigten sie keine bestimmte Zusammensetzung. Der Kohlenstoffgehalt war etwa 3% kleiner als derjenige der freien Tetrabenzoyl-glucose, und der Wasserstoffgehalt war etwas höher. Auch der Schmelzpunkt war ganz unkonstant. Sie scheinen sowohl Methylalkohol als auch Wasser zu enthalten. Schon im Vakuumexsiccator verwittern sie, und nach dem Trocknen bei 78° im Hochvakuum bleibt unter einem Gewichtsverlust von ungefähr 4,8% eine glasige, nicht hygroskopische Masse zurück, welche die Zusammensetzung der Tetrabenzoyl-glucose zeigt.

Die alkoholische Lösung dieses glasigen Produktes zeigt geringe Mutarotation.

$$\text{Nach 10 Minuten; } [\alpha]_D^{17} = \frac{+2,46^\circ \cdot 2,4221}{1 \cdot 0,1203 \cdot 0,8056} = +61,5^\circ,$$

$$\text{nach 4 Tagen: } \alpha = +2,56^\circ; [\alpha]_D^{17} = +64,0^\circ.$$

Verbindung der Tetrabenzoyl-glucose mit Pyridin. Löst man 3 g amorphe Tetrabenzoyl-glucose in 1,2 ccm heißem Pyridin, so verwandelt sich die Masse bei langsamem Abkühlen in einen dicken Brei von farblosen Nadeln. Diese werden abgesaugt, gepreßt und im Vakuum-exsiccator über Paraffin und Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Sie riechen dann nicht mehr nach Pyridin. Sie werden zur Analyse $1\frac{1}{2}$ Tage im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet und zeigen die Zusammensetzung $C_{39}H_{33}O_{10}N$ (675,27), enthalten mithin Tetrabenzoyl-glucose und Pyridin im molekularen Verhältnis.

Die Verbindung schmilzt im Capillarrohr ziemlich scharf bei $103\text{--}104^\circ$ (korr.). Von etwa 150° an tritt starke Zersetzung ein, wobei Pyridin entweicht. Eine ähnliche Zersetzung erfolgt langsam schon bei 100° , und der Gewichtsverlust entspricht dann dem Pyridingehalt.

Dabei bräunt sich die Masse allmählich, und zum Schluß sublimiert eine geringe Menge von Benzoesäure. Auch beim Kochen mit Wasser entweicht Pyridin, und beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol wird das Pyridin gleichfalls entfernt.

$$\text{Nach 7 Minuten: } [\alpha]_D^{24} = \frac{+2,39^\circ \cdot 1,4867}{1 \cdot 0,0715 \cdot 0,8006} = +62,07^\circ \text{ (in Alkohol),}$$

$$\text{nach 24 Stunden: } \alpha = +2,30^\circ; [\alpha]_D^{24} = +59,73^\circ.$$

¹⁾ E. Fischer u. K. Delbrück, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2779 [1909].

p-Brombenzoyl-glucose¹⁾ $C_6H_4O_6(CO \cdot C_6H_4Br) = C_{13}H_{15}O_7Br$ (363,04). Die Acetonverbindung ist in Wasser so schwer löslich, daß sie von verdünnten Säuren auch in mäßiger Wärme zu langsam angegriffen wird. Für die Hydrolyse ist es deshalb nötig, ein Lösungsmittel anzuwenden. Hierzu eignet sich der Essigäther oder auch die 50 proz. Essigsäure. Z. B. 4 g p-Brombenzoyl-diaceton-glucose werden in 40 ccm Essigäther gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit 20 ccm wässriger Salzsäure ($D = 1,19$) versetzt. Dabei entsteht eine klare Lösung. Sie wird 1 Stunde bei 30° aufgehoben, dann mit 30 ccm Wasser versetzt, wobei sie sich in zwei Schichten trennt und nun sofort das Ganze durch Eintragen von fein gepulvertem Kaliumcarbonat neutralisiert. Man hebt die Essigätherschicht ab, extrahiert die Salzlösung noch 1—2 mal mit Essigäther, um den Rest der Brombenzoyl-glucose herauszunehmen und verdampft die vereinigten Essigätherauszüge unter stark vermindertem Druck aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über 40° steigen soll. Der Rückstand enthält noch ziemlich viele Kaliumverbindungen. Um diese zu entfernen, löst man in möglichst wenig warmem Wasser, versetzt nach dem Abkühlen mit 5 ccm 25 proz. Schwefelsäure und extrahiert die Monobrombenzoyl-glucose von neuem mit Essigäther. Die filtrierten Essigätherlösungen werden wiederum unter vermindertem Druck verdampft bis der größere Teil der Brombenzoyl-glucose als wenig gefärbte feste, aber amorphe Masse ausgefallen ist. — Sie wird von der etwas stärker gefärbten Mutterlauge durch Filtrieren getrennt und scharf gepreßt.

Die p-Brombenzoyl-glucose ist in warmem Wasser leicht löslich und fällt aus der konzentrierten Lösung beim Abkühlen auf 0° als amorphe Masse aus. In Alkohol löst sie sich, besonders in der Wärme, recht leicht, in Äther dagegen schwer, ebenso in heißem Benzol. In trockenem Essigäther ist sie ziemlich schwer löslich, leichter in feuchtem. Von Eisessig wird sie, zumal in gelinder Wärme, leicht gelöst und aus dieser Lösung, wenn sie nicht zu verdünnt ist, durch Äther amorph gefällt. Sie schmeckt außerordentlich bitter und reduziert stark die Fehlingsche Lösung. In wässriger Lösung gibt sie mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat beim gelinden Erwärmen eine ölige Abscheidung. Durch Behandlung mit Aceton und Salzsäure läßt sie sich teilweise in die krystallisierte p-Brombenzoyl-diaceton-glucose zurückverwandeln. Verliert beim Erhitzen 1 Mol. Wasser. 0,1546 g Substanz Gesamtgewicht der Lösung in Methylalkohol 3,5432 g $d_{19}^{20} = 0,8121$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 19° und Natriumlicht 14 Minuten nach dem Auffüllen des Lösungsmittels 0,95° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{19} = +26,8^\circ$.

Die Mutarotation beweist ebenfalls die Ähnlichkeit mit dem Traubenzucker und deutet auf das Vorhandensein von Isomeren, wodurch auch die Krystallisation des Präparates erschwert werden dürfte.

p-Brombenzoyl-diaceton-glucose²⁾ $C_6H_4O_6(C_3H_5)_2CO \cdot C_6H_4Br = C_{19}H_{23}O_7Br$ (443,1). Erhitzt man 10 g Diaceton-glucose mit 9 g p-Brombenzoylchlorid (etwas über 1 Mol.) und 12 g trockenem Chinolin auf 70°, so tritt klare Lösung ein. Diese bräunt sich allmählich und scheidet dann Krystalle von Chinolinhydrochlorid ab. Nach sechsstündigem Erhitzen wird die in der Kälte größtenteils feste Masse mit Wasser und Äther behandelt, die ätherische Lösung zur Entfernung des überschüssigen Chinolins mit stark verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, dann getrocknet und unter vermindertem Druck verdampft. Beim Aufnehmen des zähflüssigen Rückstandes mit warmem Petroläther bleibt eine geringe Menge einer rötlichen Substanz zurück. Die Petrolätherlösung hinterläßt beim Verdunsten ein gelbbraunes Öl, das in der Kälte allmählich Krystalle abscheidet. Man löst es in etwa 60 ccm Alkohol und fügt Wasser bis zur Trübung hinzu. Beim längeren Stehen scheiden sich lange, häufig lanzettartig gebildete Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt bei Aufarbeitung der Mutterlauge etwa 14,5 g oder 85% der Theorie. Zur völligen Reinigung wird aus Methylalkohol und Wasser umkrystallisiert und zur Analyse im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Die Substanz sintert bei 78° und schmilzt bei 79—80°. Sie ist in Wasser nur sehr schwer, dagegen leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigäther. Sie krystallisiert meist in flachen mikroskopischen Prismen und reduziert in verdünnter alkoholischer Lösung nicht die Fehlingsche Lösung. 0,1412 g Substanz; Gesamtgewicht der Lösung in Aceton 1,3644 g $d_{19}^{20} = 0,8322$. Drehung im 1 dm-Rohr für Natriumlicht 4,23° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{19} = -49,12^\circ$.

α - und β -Penta-p-Brombenzoyl-d-glucose³⁾ $C_6H_7O_6(C_6H_4Br \cdot CO)_5$. — α , d-Glucose wird in Chloroform suspendiert, mit p-Brombenzoylchlorid und Chinolin 4 Tage lang geschüttelt bei 40°. — Aus dem Reaktionsprodukt läßt sich die α -Verbindung mit Alkohol extrahieren.

¹⁾ E. Fischer u. Charlotte Rund, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 103 [1916].

²⁾ E. Fischer u. Charlotte Rund, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 102 [1916].

³⁾ Sven Odén, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 16 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 254.

α -Verbindung. Krystalle; Schmelzp. 197° . — $[\alpha]_D^{20} = +110^{\circ}$.

β -Verbindung. Kann direkt aus β -Glucose erhalten werden. Weißes, amorphes Pulver. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigäther, schwerlöslich in Äther und Alkohol. — Schmelzp. $212\text{--}219^{\circ}$. — $[\alpha]_D^{20} = +83^{\circ}$.

α - und β -Penta-p-nitrobenzoyl-d-glucose ¹⁾ $C_6H_7O_6(C_6H_4(NO_2) \cdot CO)_5$. α -d-Glucose in Chloroform suspendiert, wird mit p-Nitrobenzoylchlorid und Chinolin 2 Tage lang geschüttelt bei 30° .

α -Verbindung. Amorph, Schmelzp. etwa 235° unter Zersetzung; $[\alpha]_D^{19} = +176^{\circ}$; ziemlich leicht löslich in Chloroform. Aus den Mutterlaugen der β -Verbindung erhalten.

β -Verbindung. Kann direkt aus β -Glucose erhalten werden. — Gelbes, amorphes Pulver, ziemlich löslich in Nitrobenzol. Schmelzp. etwa 265° unter Zersetzung.

α - und β -Pentaanisoylglucose ¹⁾ $C_6H_7O_6(CH_3OC_6H_4 \cdot CO)_5$. α -d-Glucose wird in Chloroform suspendiert, mit Anissäurechlorid und Chinolin 2 Tage bei 30° geschüttelt. Das Reaktionsprodukt wird nach weiterem Chloroformzusatz noch 14 Stunden bei 60° geschüttelt und dann in auf 0° abgekühlten Alkohol gegossen, wobei der β -Körper ausfällt. Das alkoholische Filtrat ergibt beim Eindampfen den α -Körper als weißes amorphes Pulver.

α -Verbindung. Schmelzpunkt 98° aus heißem Alkohol. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Essigäther, leicht löslich in heißem Alkohol; $[\alpha]_D^{20} = +103,4^{\circ}$.

β -Verbindung. Krystalle aus Chloroform + Alkohol. Schmelzp. 175° . — Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Essigäther, schwer löslich in heißem Alkohol. $[\alpha]_D^{20} = +10,7^{\circ}$. — Aus β -Glucose ausgehend kann direkt der reine Körper erhalten werden.

α -Pentacinnamoyl-glucose ²⁾ $C_6H_7O_6(C_9H_7O)_5$. 3,6 g fein zerriebene α -Glucose werden bei 0° mit einem Gemisch von 19,1 g Zimtsäurechlorid, 15 g trockenem Chinolin und 75 cem trockenem Chloroform übergossen und bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die Lösung pflegt schon in der ersten Stunde einzutreten. Man schüttelt noch $1\frac{1}{2}$ Stunden. Die Lösung wird bis zur beginnenden Trübung mit Methylalkohol versetzt und dann in 200 cem Methylalkohol eingegossen. Die ausgefällten Flocken (13,7 g) werden aus der 60fachen Menge siedendem Essigäther umkrystallisiert. Sternförmig angeordnete farblose Nadeln. Schmilzt nach geringem Sintern bei $225\text{--}226^{\circ}$ (korr.). $[\alpha]_D^{20} = +198,1^{\circ}$ (in Chloroform, 0,0943 g Substanz, Gesamtgewicht 3,3836 g, spez. Gewicht 1,465, $\alpha = +8,09^{\circ}$, 1-dm-Rohr). Äußerst schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in Eisessig, Aceton und Essigäther, noch leichter in Benzol und Chloroform.

β -Pentacinnamoyl-glucose ²⁾ $C_6H_7O_6(C_9H_7O)_5$. Darstellung: Analog der α -Pentacinnamoyl-glucose, nur um eine Umlagerung in die α -Form möglichst zu vermeiden, wird die Kuppelung in Eiskochsalzmischung vorgenommen. Lange schmale Blättchen, die bei $191\text{--}192^{\circ}$ (korr.) schmelzen. $[\alpha]_D^{20} = -3,6$ (in Chloroform, 0,2030 g Substanz. Gesamtgewicht 4,5723 g, spez. Gewicht 1,455, $\alpha = -0,23^{\circ}$, 1-dm-Rohr). Die Verbindung hat ähnliche Löslichkeit wie die α -Verbindung.

Penta-(3, 4-dioxy-cinnamoyl)-glucose ²⁾ $C_{51}H_{42}O_{21}$. Wird wahrscheinlich bei der Verseifung der Penta (3, 4-dicarbomethoxy-dioxy-cinnamoyl)-glucose mit 2 n-Natronlauge unter 20° gewonnen. Konnte noch nicht rein erhalten werden.

Penta (3, 4-dicarbomethoxy-dioxy-cinnamoyl)-glucose ²⁾ $C_6H_7O_6(C_{13}H_{11}O_7)_5$. 0,9 g α -Glucose werden mit einer Lösung von 10 g reinem Dicarbomethoxy-kaffeesäurechlorid in 27 g trockenem Chloroform, der 6,5 g Chinolin zugefügt ist, übergossen und etwa 20 Stunden geschüttelt. Die Lösung bleibt noch 3 Tage stehen. Dann wird das Chinolin durch Schwefelsäure entfernt, mit Wasser gewaschen, dann mit Methylalkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt und in 250 cem eiskaltem Methylalkohol eingegossen. Die ausgefällte amorphe Masse wird wieder in Chloroform gelöst und mit Methylalkohol ausgefällt. Ausbeute 62% der Theorie. Amorph. Sintert bei 80° , schmilzt dann bei höherer Temperatur langsam. $[\alpha]_D^{20} = +113,1^{\circ}$ (in Chloroform, 0,216 g Substanz, Gesamtgewicht 2,0514 g, spez. Gewicht 1,492, $\alpha = +17,84^{\circ}$, 1-dm-Rohr). Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigäther, fast gar nicht in Äther, kaltem Alkohol und Ligroin. Durch Verseifung mit 2 n-Lauge geht sie wahrscheinlich in Penta-(3, 4-dioxy-cinnamoyl)-glucose über, die aber rein nicht erhalten werden konnte²⁾.

¹⁾ Sven Odén, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 16 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 254.

²⁾ Emil Fischer u. Rudolf Oetker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 4029—4040 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 346.

Salicyloylglucose¹⁾. Aus Glucose, Carbomethoxysalicylsäurechlorid und nachheriges Verseifen der Carbomethoxygruppen. — Schwachgelbes, geschmackloses Pulver von ähnlicher Zusammensetzung wie die vorhergehende Verbindung.

Acetylsalicyloylglucose¹⁾. Aus Glucose und Acetylsalicylsäurechlorid. Amorphes, farbloses, geschmackloses Pulver, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Essigäther und Chloroform.

β -Tetraacetyl-salicyl-glucose²⁾ $C_6H_7O_6(CO \cdot CH_3)_4(CO \cdot C_6H_4 \cdot OH)$. 5 g Aceto-bromglucose werden mit 6 g salicylsaurem Silber und 50 ccm Benzol 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand aus heißem Alkohol zweimal umkrystallisiert. Ausbeute 1,2 g. Die Verbindung bildet farblose Prismen, die im Capillarrohr erhitzt bei 184° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, noch schwerer in Wasser. Wird die Substanz mit wenig Alkohol und einigen Tropfen einer starken Kalilauge übergossen, bis zum Eintritt der Verseifung erwärmt, dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit wenig Eisenchloridlösung versetzt, so erscheint bei tropfenweisen Zusetzen von verdünnter Kalilauge sehr deutlich die violette Farbenreaktion der Salicylsäure. Für die optische Bestimmung diene die Lösung in Chloroform. 0,2540 g Substanz, Gesamtgewicht 11,4989 g, spez. Gewicht 1,45, drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr um $-1,39^\circ$ nach links, mithin $[\alpha]_D^{20} = -43,4^\circ$ in Chloroform.

1-(Acetyl-salicyl)-2,3,5,6-tetraacetyl-glucose³⁾ $(CH_3CO \cdot O \cdot C_6H_4CO \cdot O)C_6H_7O \cdot (O \cdot CO \cdot CH_3)_4$. Aus Tetraacetylglucose mit Acetylsalicylchlorid in Gegenwart von Chinolin in Chloroformlösung. Das Rohprodukt wird in Benzol gelöst und mit Petroläther versetzt. Es scheiden sich flache Prismen aus, die aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Ausbeute 69% der Theorie. Schmelzpunkt 116—117° (korr.). $[\alpha]_D^{25} = -41,0^\circ$ (0,1081 g in Acetyltetrachlorid zu 1,1468 g gelöst, spez. Gewicht 1,556, zeigten in 0,5-dm-Rohr, $\alpha = -3,01^\circ$). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigäther und Aceton, schwerer in kaltem Alkohol und Methylalkohol, warmem Äther und besonders in Petroläther. Mit Eisenchlorid keine bemerkenswerte Färbung.

1-(p-Oxybenzoyl)- β -glucose⁴⁾, [β -Glucose-1-(p-oxybenzoat)] $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$. Aus dem Tetraacetat mit alkoholischer Natronlauge. Zur Isolierung dient das Bleisalz, das aus einer konzentrierten wässrigen Lösung mit Bleiacetat bei Zusatz von konzentriertem Ammoniak erhalten wird. Das Bleisalz wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat mit Alkohol versetzt. Beim Eindampfen des Filtrats erfolgt eine Krystallisation. Ausbeute 56% der Theorie. Die Verseifung kann ebensogut mit konzentriertem Ammoniak ausgeführt werden. — Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 228° (korr.) unter Braulfärbung und Aufschäumen. $[\alpha]_D^{17} = -23,9^\circ$ (0,0374 g in 50proz. Alkohol zu 3,7070 g gelöst, spez. Gewicht 0,9313, zeigten in 1-dm-Rohr $\alpha = -0,225^\circ$). Nur wenig löslich in Essigäther, Alkohol, Aceton, reichlicher in warmem Wasser und warmem Methylalkohol. Viel leichter löst sie sich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, wenn dieselben mit Wasser verdünnt sind. Reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme.

1-(p-Oxybenzoyl)- β -glucose-tetraacetat⁴⁾ $HO \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_7O(O \cdot COCH_3)_4$. Man löst 5 g 1-(p-Acetyl-oxybenzoyl)- β -glucose-tetraacetat durch Schütteln in 50 ccm Alkohol, der bei 18° mit Ammoniak gesättigt ist, und verdampft nach 45 Minuten unter geringem Druck zur Trockne, so erhält man nach dem Lösen des kristallinen Rückstandes in wenig Alkohol und Fällen mit Wasser 3 g Tetraacetat, das nach 1—2 maliger Krystallisation rein ist. Die lufttrockene Substanz enthält Krystallwasser, das bei 100° und 15 mm rasch entweicht. Schmelzpunkt 196—197° (korr.). $[\alpha]_D^{18} = -38,4^\circ$ (0,1412 g in Aceton zu 1,4310 g gelöst, spez. Gewicht 0,840, zeigten in 1 dm-Rohr $\alpha = -3,18^\circ$). Leicht löslich in Essigäther und Aceton, auch recht leicht in Chloroform, Alkohol und Methylalkohol, schwerer in kaltem Benzol; nur wenig löslich in kochendem Wasser, krystallisiert daraus beim Abkühlen in mikroskopischen flachen Formen. Fehlingsche Lösung wird stark reduziert.

1-(Acetyl-p-oxybenzoyl)-tetraacetyl- β -glucose⁴⁾ $(CH_3CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO)(CH_3CO)_4C_6H_7O_6$. Aus Tetraacetyl- β -Glucose und Acetyl-p-oxybenzoylchlorid in Gegenwart von Chino-

¹⁾ Karl Joh. Freudenberg, D.R.P. Kl. 12q 264 654 vom 3. April 1912 [22. Sept. 1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1349.

²⁾ G. Zemplén u. Eduard Desiderius László, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 923 [1918].

³⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 1760—1804 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 152.

⁴⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 829—854 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 1009.

lin. Das Rohprodukt wird aus warmem Benzol unter Zusatz von etwas Petroläther gereinigt. Zur völligen Reinigung löst man in der fünffachen Menge warmem Aceton und fügt allmählich die halbe Menge kaltes Wasser zu. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt $172-173^{\circ}$ (korr.). $[\alpha]_D^{25} = -30,6^{\circ}$ (0,2327 g in Acetylentetrachlorid zu 2,3550 g gelöst, spez. Gewicht 1,560, zeigten in 1-dm-Rohr $\alpha = -4,72^{\circ}$). Leicht löslich in Chloroform, Essigäther, Aceton, etwas schwerer in Benzol, viel schwerer in Alkohol und fast gar nicht in Petroläther und Wasser.

1-(Acetyl-p-oxybenzoyl-tetraacetyl- α -glucose¹) $(\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{CO})\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_4$. Aus Tetraacetyl- α -glucose (erhalten aus Tetraacetyl- β -glucose durch Kochen mit Pyridin) mit Acetyl-p-oxybenzoylchlorid in Gegenwart von Chinolin. Das Rohprodukt wird aus heißem Benzol mehrmals umkrystallisiert. Schmelzpunkt $134-135^{\circ}$ (korr.); $[\alpha]_D^{25} = +115,4^{\circ}$ (0,1826 g in Acetylentetrachlorid zu 1,2600 g gelöst, spez. Gewicht 1,560, zeigten in 0,5-dm-Rohr $\alpha = +8,84^{\circ}$). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigäther und Aceton, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol, sehr schwer in Petroläther.

Penta-(p-oxybenzoyl)- α -glucose² (Bd. VIII, S. 166), $[\alpha$ -Glucose-penta-(p-oxybenzoat)] $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}))_5$. Aus dem krystallisierten Acetat durch Verseifung mit n-Lauge bei 0° . Die Oxybenzoyl-glucose wird in Äther aufgenommen und durch Petroläther gefällt. Farblose Flocken, 82% der Theorie. $[\alpha]_D^{25} = +163,4^{\circ}$ (0,0915 g in Alkohol zu 1,783 g gelöst, spez. Gewicht 0,812, zeigten in 1-dm-Rohr $\alpha = +6,81^{\circ}$).

Penta-(acetyl-p-oxybenzoyl)- α -glucose² $[\alpha$ -Glucose-(pentaacetyl-p-oxybenzoat)] $(\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO})_5\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6$. Aus α -Glucose mit Acetyl-p-oxybenzoylchlorid in Gegenwart von Chinolin in Chloroformlösung. Zur Lösung auf der Maschine geschüttelt, das Chinolin entfernt, und mit Petroläther gefällt. Ausbeute 72–79% der Theorie. Zur Reinigung wird es in 40 ccm kaltem Essigäther gelöst, mit etwa 100 ccm Methylalkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Stehen beginnt bald die Krystallisation feiner, gebogener Nadelchen. Es werden im Laufe mehrerer Stunden weitere 100–150 ccm Methylalkohol unter häufigem Reiben zugegeben. Zur völligen Reinigung muß die Operation noch 1–2 mal wiederholt werden. $[\alpha]_D^{25} = +124,5^{\circ}$ (0,2090 g Substanz in Acetylentetrachlorid zu 2,401 g gelöst, spez. Gewicht 1,562, zeigten in 1-dm-Rohr $\alpha = +16,92^{\circ}$). Schmelzpunkt $158-159^{\circ}$ (korr.) zu einer zähen farblosen Flüssigkeit, nachdem 2 $^{\circ}$ vorher Sinterung eingetreten ist. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigäther, schwerer in Benzol, recht schwer in Äther, warmem Alkohol und Methylalkohol, fast unlöslich in Petroläther und so gut wie gar nicht in Wasser.

Penta-p-oxybenzoyl-glucose³. Durch Verseifung von Penta-[carbomethoxy-p-oxybenzoyl]-glucose mit verdünnter Natronlauge in der Kälte. — Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigäther, wenig löslich in Chloroform, Benzol und Wasser. — Dreht das polarisierte Licht stark nach rechts.

Penta-[carbomethoxy-p-oxybenzoyl]-glucose³. Aus Glucose, p-Carbomethoxy-oxybenzoylchlorid in Chloroform in Gegenwart von Chinolin. — Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigäther, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Penta-(3, 6-dimethoxybenzoyl-p-oxybenzoyl)-glucose⁴ $\text{C}_{66}\text{H}_{72}\text{O}_{31}$. Aus α -Glucose, aus dem Chlorid der 3, 6-Dimethoxybenzoyl-p-oxybenzoesäure, in Chloroform bei Gegenwart von Chinolin. — Amorphes Pulver aus Methylalkohol, Schmelzpunkt $92-93^{\circ}$, schwer löslich in Methylalkohol, sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol. $[\alpha]_D^{25} = +24,09^{\circ}$ in Acetylentetrachlorid.

Die Galloyl-Glucosen aus α - und β -Glucose sind für identisch zu betrachten⁵).

1-Monogalloyl- β -glucose² $[\beta$ -Glucose-monogalloat], $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$. Ist mit dem Glucogallin [E. Gilson⁶] identisch. 1-(Triacetylgalloyl)-2, 3, 5, 6-tetraacetylglucose wird in alkoholischer Lösung mit Ammoniak verseift. Nach 4stündigem Stehen wird unter vermindertem Druck zum Sirup verdampft, dieser in 50 ccm Wasser gelöst und mit einer

¹) Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 829–854 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 1009.

²) Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 1760–1804 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 152.

³) Karl Joh. Freudenberg, D.R.P. Kl. 12 q 264 654 v. 3. April 1912 [22. Sept. 1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1349.

⁴) F. Mauthner, Journ. f. prakt. Chemie [2] **91**, 179–189 [1915].

⁵) Emil Fischer u. Karl Freudenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2485 bis 2504 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1232.

⁶) E. Gilson, Bull. de l'Acad. Royale de Méd. de Belg. [4] **16**, 83 [1902]; Biochem. Handlexikon Bd. II, S. 636.

Lösung von 15 g krystallisiertem, basisch-essigsauerm Blei in 40 ccm Wasser versetzt. Der dicke, gelbgraue Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen, dann in 200 ccm Wasser suspendiert und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt. Man saugt ab und verdampft das farblose Filtrat unter stark vermindertem Druck aus einem Bad von 45°. Der gelbbraune Rückstand wird mit 50 ccm Essigäther aufgekocht, wobei das Monoacetat der Galloyl-glucose in Lösung geht. Der Rest wird völlig fest und pulverig. Nach 24stündigem Stehen im Eisschrank beträgt die Menge des Ungelösten etwa 2,4 g (42% der Theorie). Zur Reinigung wird in 4 ccm warmem Wasser gelöst und auf 0° gekühlt. Beim Reiben beginnt bald die Abscheidung mikroskopischer Prismen. Ihre Menge beträgt 1,8—2,2 g. Zur Entfärbung wird die Substanz mit Methylalkohol ausgekocht und schließlich wieder aus Wasser umkrystallisiert.

Die Galloyl-glucose schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 211—212° (korr. 214—215°) unter Aufschäumen zu einer braunen Flüssigkeit. Erwärmt man langsam, so tritt diese Erscheinung schon bei 202—203° (korr.) ein. $[\alpha]_D^{18} = -25,6^\circ$ (0,0517 g Substanz in Wasser zu 2,5060 g gelöst, spez. Gewicht 1,004, zeigten im 1-dm-Rohr $\alpha = -0,53^\circ$). Schmeckt schwach bitter, aber nicht sauer. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Aus Methylalkohol, in dem sie sich auch in der Wärme ziemlich schwer löst, krystallisiert sie nach einiger Zeit in zentrisch angeordneten kleinen Nadeln. Recht schwer löslich in absolutem Alkohol auch in der Wärme, ferner in Aceton und Essigäther, so gut wie gar nicht in Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther. Dagegen wird sie von 80proz. Alkohol reichlich aufgenommen und krystallisiert daraus beim längeren Stehen. — Die verdünnte wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. Mit Cyankalium tritt nach kurzer Zeit Gelbfärbung, beim Schütteln eine rötliche Färbung ein. Mit wässrigen Lösungen von essigsauerm oder basisch essigsauerm Blei und von Brechweinstein entstehen amorphe Niederschläge. Gelatine gibt keine Fällung. Mit Fehlingscher Lösung tritt in der Kälte sofort Braunfärbung und beim Kochen mit etwas Alkali Reduktion ein. Durch warme verdünnte Mineralsäuren wird sie sehr leicht hydrolysiert, so z. B. wird sie von der 50fachen Menge 3 n-Schwefelsäure nach 15 Minuten fast vollständig hydrolysiert.

Wird durch Emulsin, besonders in Gegenwart von Calciumcarbonat, vollständig hydrolysiert, ebenso durch Phaseolunatase oder durch untergärende Hefe.

1-Galloyl- β -glucose-monoacetat ¹⁾ $(HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_{10}O_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Aus der Mutterlauge, die bei der Darstellung der 1-Galloyl-glucose durch Auskochen des Rohproduktes mit Essigäther erhalten wird. Beim langsamen Verdunsten des Essigäthers scheidet sie sich in zentrisch vereinigten Nadeln aus. Zur Reinigung löst man es aus warmem Wasser um. Die Substanz hat keinen bestimmten Schmelzpunkt. Bei ziemlich schnellem Erhitzen schmilzt sie nach starkem Sintern unscharf von etwa 150° an zu einer zähen, trüben Flüssigkeit, die weiterhin dünnflüssiger wird und sich langsam braun färbt. $[\alpha]_D^{18} = +10,5^\circ$ (0,1798 g in Alkohol zu 1,7936 g gelöst, spez. Gewicht 0,835, zeigten in 0,5-dm-Rohr $\alpha = -0,44^\circ$). Sie löst sich leicht in Alkohol, Methylalkohol, Aceton und warmem Wasser, ziemlich reichlich auch in warmem Essigäther. Schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther. Mit Eisenchlorid färbt sich die wässrige Lösung dunkelblau.

1-(Triacetyl-galloyl)-tetraacetyl- α -glucose ²⁾ $(CH_3CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot COOC_6H_7O(OCOCH_3)_4$. Tetraacetyl- α -glucose wird durch Kochen mit Pyridin erst in Tetraacetyl- β -glucose übergeführt, dann mit Triacetyl-galloylchlorid in Gegenwart von Chinolin in Chloroformlösung gekuppelt. Das Rohprodukt wird in Benzol gelöst, über Nacht stehengelassen. Die abgeschiedene Masse wird abgesaugt in Essigäther gelöst, mit Petroläther versetzt. Mikroskopische Nadelchen, vom Schmelzpunkt 158—159° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Essigester, Aceton, schwerer in kaltem Äthyl- und Methylalkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff und nur sehr wenig in Petroläther und Wasser. $[\alpha]_D^{18} = +100,6^\circ$ (0,1018 g in Acetylentetrachlorid zu 1,6236 g gelöst, spez. Gewicht 1,5755, zeigten in 0,5-dm-Rohr $\alpha = +4,97^\circ$). Wird durch alkoholischen Ammoniak zu 1-Galloyl- α -glucose verseift.

1-Galloyl- β -glucose-tetraacetat (?) ¹⁾ $C_{21}H_{24}O_{14}$. Bei der partiellen Hydrolyse der (Triacetyl-galloyl)-tetraacetylglucose, die durch 45 minutiges Stehenlassen bei Zimmertemperatur mit alkoholischem Ammoniak erreicht wird. Es wird unter vermindertem Druck eingedampft. Der rückbleibende Sirup beginnt häufig nach einigem Stehen von selbst zu krystallisieren. Zur

¹⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 1760—1804 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 152.

²⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 829—854 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 1009.

Reinigung wird es aus Amylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 72% der Theorie. — Schmelzpunkt 136—137°, $[\alpha]_D = +38,7^\circ$ (in Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton und warmem Essigäther, sehr schwer in kaltem Wasser. Färbung mit Eisenchlorid, in alkoholischer Lösung wie bei Gallussäure. — Die Analysen stimmen besser auf ein Triacetat, dagegen zeigte die Bestimmung des Acetyls, daß hauptsächlich Tetraacetat vorliegt.

1-(Triacetylgalloyl)-2, 3, 5, 6-tetraacetyl-glucose¹⁾ $(\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_4$. Aus 68 g triacetylglussaurem Silber mit 50 g Acetobromglucose und 600 ccm trockenem Benzol 5 Minuten auf dem Dampfbad gekocht, dann abgekühlt, mit der gleichen Menge Essigäther verdünnt und von den Silbersalzen abgesaugt. Filtrat im Vakuum eingedampft, Rückstand in 150 ccm warmem Benzol gelöst. Beim Abkühlen krystallisiert die Substanz spontan. Nach 24 Stunden wird abgesaugt und zweimal aus je 100 ccm Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 50% der Theorie. — Krystallisiert aus Benzol in mikroskopischen Nadelchen und aus Methylalkohol in langen, dünnen, viereckigen Blättchen, die oft rosettenförmig angeordnet sind. Schmelzpunkt nach geringem Sintern 125—126° (korr.). $[\alpha]_D^{23} = -24,2^\circ$ (0,1119 g Substanz in Acetylentetrachlorid 1,843 g gelöst, spez. Gewicht 1,574 zeigten im 1-dm-Rohr $\alpha = -2,53^\circ$). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigäther, ziemlich schwer in kaltem Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Methylalkohol, nur sehr schwer in Petroläther und so gut wie gar nicht in Wasser. In heißem Alkohol ist sie auch leicht löslich und fällt aus der konzentrierten Lösung als Öl, das rasch zu igelförmigen Nadelbüscheln erstarrt.

1-(Triacetylgalloyl)-2, 3, 5, 6-tetraacetyl-glucose¹⁾ kann auch bei der Einwirkung von Triacetyl-galloylchlorid auf Tetraacetylglucose in der Gegenwart von Chinolin in Chloroformlösung erhalten werden.

Pentagalloyl- α -glucose¹⁾ (Bd. VIII, S. 165), $[\alpha\text{-Glucose-pentagalloyl}] [(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO}]_5\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6$. Durch Desacetylierung der Penta-(triacetyl-galloyl)- α -glucose durch krystallisiertes Natriumacetat in wässrig-acetonischer Lösung. Ausbeute 83% der Theorie. $[\alpha]_D^{18} = +76,4^\circ$ (0,0426 g Substanz in Alkohol zu 1,9400 g gelöst, spez. Gewicht 0,787, zeigt im 1-dm-Rohr $\alpha = +1,32^\circ$).

Pentagalloyl- β -glucose¹⁾ $[\beta\text{-Glucose-pentagalloyl}] [(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}]_5\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6$. Durch Verseifung des entsprechenden Acetylkörpers mit Natriumacetat. Ausbeute 85% der Theorie. Das Rohprodukt wird in der 100fachen Menge warmem Wasser gelöst, auf 18° abgekühlt, der flockige Niederschlag abfiltriert, das Filtrat eingedampft. $[\alpha]_D^{18} = +23,3^\circ$ (0,0373 g Substanz in Alkohol zu 1,5995 g gelöst, spez. Gewicht 0,787, zeigten im 1-dm-Rohr $\alpha = +0,41^\circ$). — Schmeckt adstringierend und stark bitter. Löst sich leicht und rasch in Wasser, ebenso in Alkohol. Die nicht zu verdünnte wässrige Lösung trübt sich beim Abkühlen auf 10° durch eine milchige oder flockige Ausscheidung. Sie zeigt sämtliche Fällungsreaktionen des Tannins.

Penta-(triacetyl-galloyl)- α -glucose¹⁾ $[\alpha\text{-Glucose-(triacetyl-galloyl)}] [(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO}]_5\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6$. Aus 3,6 g α -Glucose mit 38 g Triacetylglussäurechlorid und 18 g trockenem Chinolin. Zur Lösung geschüttelt, mehrere Tage stehengelassen, Chinolin entfernt und in 300 ccm kalten Methylalkohol gegossen. Ausbeute 90% der Theorie. Amorphe, zerreibliche Masse. $[\alpha]_D^{24} = +45,5^\circ$ (0,1495 g Substanz in Acetylentetrachlorid zu 3,3993 g gelöst, spez. Gewicht 1,585, zeigten im 1-dm-Rohr $\alpha = +3,17^\circ$). Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigäther und Acetylentetrachlorid, viel schwerer in Benzol, Äther, Alkohol und Methylalkohol und fast unlöslich in Petroläther und Wasser. Die Acetonlösung gibt mit Eisenchlorid keine bemerkenswerte Färbung.

Penta-(triacetyl-galloyl)- β -glucose¹⁾ $[\beta\text{-Glucose-penta-(triacetyl-galloyl)}] [(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO}]_5\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6$. Aus Triacetylgalloylchlorid und β -Glucose in Gegenwart von Chinolin in Chloroformlösung. Ausbeute 90% der Theorie. $[\alpha]_D^{22} = +5,61^\circ$ (0,1205 g in Acetylentetrachlorid zu 2,676 g gelöst, spez. Gewicht 1,582, zeigten im 1-dm-Rohr $\alpha = +0,40^\circ$). Amorph, schwach gelb gefärbt.

Penta-(m-digalloyl)- α -glucose¹⁾ $[\alpha\text{-Glucose-penta-(m-digalloyl)}] \text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$. Sie wird aus der Acetylverbindung genau so dargestellt wie das Derivat der β -Glucose. Schwach hellbraunes amorphes Pulver. Ausbeute 65% der Theorie. $[\alpha]_D^{18} = +43,8^\circ$ (0,0192 g in Wasser zu 1,9169 g gelöst, spez. Gewicht 1,003, zeigt in 1 dm-Rohr $\alpha = +0,44^\circ$). Beachtenswert ist, daß das Drehungsvermögen in Wasser nahezu übereinstimmt mit dem der β -Verbindung, wäh-

¹⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 1760—1804 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 152.

rend sie in Alkohol recht verschieden ist. $[\alpha]_D^{18} = +35,8^\circ$ (0,0413 g in Alkohol zu 1,5641 g gelöst, spez. Gewicht 0,803, zeigt im 1-dm-Rohr $\alpha = +0,76^\circ$). Kann aus dem Acetylderivat durch Verseifung mit Salzsäure gewonnen werden. $[\alpha]_D^{18} = +41,3^\circ$ (0,1096 g Substanz in Alkohol zu 2,2780 g gelöst, spez. Gewicht 0,810 zeigten im 1-dm-Rohr $\alpha = 1,61^\circ$)¹⁾.

Penta-(m-digalloyl)- β -glucose¹⁾. Kann aus dem Acetylkörper durch Verseifung mit Salzsäure gewonnen werden. $[\alpha]_D^{18} = +10,8^\circ$ (0,0758 g Substanz in Alkohol zu 1,5810 g gelöst, spez. Gewicht 0,809, zeigten im 0,5-dm-Rohr $\alpha = +0,21^\circ$).

α -Penta-(trimethyl-galloyl)-glucose²⁾ $C_{56}H_{62}O_{26}$. 13,8 g Trimethyl-galloylchlorid (6 Mol.) werden mit 20 ccm trockenem Chloroform übergossen und nach kräftiger Kühlung eine ebenfalls gekühlte Lösung von 8 g Chinolin (etwas mehr als 6 Mol.) in 15 ccm Chloroform zugegeben. Zu der klaren Lösung werden 1,8 g gebeutelte wasserfreie Glucose (1 Mol.) zugeführt und das ganze unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit bei Zimmertemperatur, auf der Maschine geschüttelt. Nach 2—2½ Stunden tritt völlige Lösung ein. Man bewahrt diese 2—3 Tage auf, versetzt dann mit 100 ccm trockenem Methylalkohol, engt bei Zimmertemperatur im Vakuum auf etwa ein Drittel ein und wiederholt dieses nach Zugabe von 100 ccm Methylalkohol. Schließlich wird wieder mit 80 ccm Methylalkohol versetzt und die klare, hellrote Flüssigkeit unter Umrühren in ein Gemisch von 1 l Wasser und 150 ccm 5 n-Salzsäure gegossen. Dabei scheidet sich das Reaktionsprodukt in fast farblosen, amorphen Flocken aus, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Nach dem Trocknen werden sie viermal in 100—120 ccm Methylalkohol gelöst und durch Abkühlen in einer Kältemischung wieder gefällt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd bei Zimmertemperatur, wiegt die Masse 9,3 g. Amorph. Sintert ab 90° in wachsendem Maße und geht unscharf gegen 98 — 99° in eine farblose, klare, zähe Masse über. Sie löst sich leicht in kaltem Aceton, Essigäther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und heißem Alkohol, viel schwerer in kaltem Alkohol. Eine wässrig-alkoholische Lösung, die mit Alkali versetzt ist, reduziert die Fehlingsche Lösung beim Kochen $[\alpha]_D^{20} = +70,04^\circ$ in Acetyltetrachlorid (0,1403 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 4,3316 g, spez. Gewicht 1,5825, $\alpha = +3,59^\circ$, 1-dm-Rohr).

Penta-(trimethyl-galloyl)- α -glucose³⁾ $C_{56}H_{62}O_{26}$, durch Methylierung der Pentagalloyl- α -glucose mit Diazomethan. $[\alpha]_D^{18} = +67,01^\circ$ (0,606 g in Acetyltetrachlorid zu 1,8068 g gelöst, spez. Gewicht 1,584, zeigten im 0,5-dm-Rohr $\alpha = +1,78^\circ$).

Penta-(trimethyl-galloyl)- β -glucose²⁾ $C_{56}H_{62}O_{26}$, entsteht bei der Methylierung der Penta-galloyl- β -glucose durch Diazomethan. $[\alpha]_D^{10} = +16,9^\circ$ (0,1032 g Substanz in Acetyltetrachlorid zu 2,4985 g gelöst, spez. Gewicht 1,5848, zeigten im 1-dm-Rohr $\alpha = +1,11^\circ$)²⁾. Aus β -Glucose, Trimethylgalloylchlorid und Chinolin, wie bei der α -Verbindung (siehe oben). Ausbeute an Rohprodukt fast quantitativ. Zur Reinigung wird zweimal in je 300 ccm warmem Methylalkohol gelöst und durch Abkühlen mit Eiskochsalz gefällt, abgesaugt und mit eiskaltem Methylalkohol gewaschen. Dieselbe Operation wird dann noch zweimal mit je 200 ccm Methylalkohol wiederholt und das Produkt schließlich im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 19 g aus 3,6 g Glucose.

Durch langsames Verdunsten einer benzolischen Lösung gelingt es manchmal, Krystalle zu erhalten. Weitere Mengen lassen sich dann rasch krystallisieren, wenn man 3 g des 4 mal aus Methylalkohol umgelösten Rohprodukts in 30 ccm Benzol bei Zimmertemperatur löst, mit Petroläther bis zur bleibenden schwachen Trübung versetzt, dann Impfkristalle einträgt. Nach kurzer Zeit scheiden sich mikroskopische Nadeln ab. In halbstündigen Intervallen werden dann immer einige Kubikzentimeter Petroläther zugefügt. Sobald im ganzen 50 ccm Petroläther zugefügt sind, wird abgesaugt, die Masse von neuem in 25 ccm Benzol gelöst und auf dieselbe Art zur Krystallisation gebracht.

Die krystallisierte Substanz hat einen scharfen Schmelzpunkt, bei 132° sintert sie und bei 133 — 134° (korr.) verwandelt sie sich in eine klare, aber zähe Flüssigkeit. Sie löst sich leicht in kaltem Aceton, Essigäther, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, erheblich schwerer in kaltem Alkohol und Äther. $[\alpha]_D^{23} = +17,18^\circ$. Molekulargewicht in Bromoform bestimmt 1041 (berechnet 1150,5).

¹⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 829—854 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 1009.

²⁾ Emil Fischer u. Karl Freudenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2485 bis 2504 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1232.

³⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 1760—1804 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 152.

β -Penta-(tricarbomethoxy-galloyl)-glucose¹⁾ (Bd. VIII, S. 164), $C_{71}H_{62}O_{58}$ (1810,5). 1 g scharf getrocknete und gebeutelte β -Glucose wird in einem Gemisch von 10,6 g Tricarbomethoxy-galloylchlorid in 15 cm trockenem Chloroform gelöst und 3,8 g trockenes, frisch destilliertes Chinolin zugegeben und bei 0° geschüttelt. Nach 30 Minuten entsteht eine klare Lösung, welche nach 15stündigem Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur mit trockenem Methylalkohol bis zur Trübung versetzt und in 150 cm trockenen Methylalkohol eingegossen wird. Der flockige Niederschlag verwandelt sich bei 2maligem Verreiben mit je 30 cm Methylalkohol in ein feines Pulver. Ausbeute 7,5 g. Es wird nochmals mit 50 cm Chloroform aufgenommen, 3 mal mit je 15 cm 10proz. Schwefelsäure ausgeschüttelt und 2 mal mit Wasser gewaschen, dann in viel Petroläther gegossen.

Schwer löslich in Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, leicht löslich in Essigäther, Aceton, Benzol, Acetylentetrachlorid. $[\alpha]_D^{20} = +6,09^\circ$ (in Acetylentetrachlorid, 0,1662 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 3,4016 g, spez. Gewicht 1,580, $\alpha = +0,47^\circ$).

Penta-(pentaacetyl-m-digalloyl)- α -glucose²⁾ [α -Glucose-penta-(pentaacetyl-m-digalloyl)], $(CH_3 \cdot COO)_3C_6H_2 \cdot COO(C_6H_5COO)_2 \cdot C_6H_2CO)_5 \cdot C_6H_2O_5$ — Bereitung wie die des β -Isomeren. Ausbeute 90% der Theorie. Amorph. $[\alpha]_D^{20} = +30,8^\circ$ (0,0762 g in Acetylentetrachlorid zu 1,7612 g gelöst, spez. Gewicht 1,589, zeigt im 1-dm-Rohr $\alpha = +2,12^\circ$). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigäther, ziemlich schwer in Benzol, selbst in der Wärme und nur recht wenig in warmem Alkohol und Methylalkohol. Keine Färbung mit Eisenchlorid in acetonischer Lösung.

Penta-(pentamethyl-m-digalloyl)glucose²⁾ entsteht bei der Methylierung der Penta-(m-digalloyl)-glucose durch Diazomethan in ätherischer Lösung. Amorph. $[\alpha]_D^{20} = +13,5^\circ$ (8% Lösung in Benzol); $[\alpha]_D^{18} = +19,1^\circ$ (10% Lösung in Pyridin); $[\alpha]_D^{18} = +17,2^\circ$ (6% Lösung in Acetylentetrachlorid).

Penta-(pentaacetyl-m-digalloyl)- β -glucose²⁾ $C_{126}H_{102}O_{71}$. Bei der Acetylierung der Penta-(m-digalloyl)- β -glucose. Amorph. $[\alpha]_D^{20} = +9,3^\circ$ (0,067 g Substanz zu 1,776 g in Acetylentetrachlorid gelöst, spez. Gewicht 1,590 zeigt in 0,5 dm-Rohr $\alpha = +0,28^\circ$).

Penta-(pentaacetyl-p-digalloyl)- α -glucose²⁾ $C_{126}H_{102}O_{71}$. Aus dem Chlorid der Pentaacetyl-p-digallussäure und α -Glucose. Amorph. $[\alpha]_D^{20} = +31,3^\circ$ (0,0836 g in Acetylentetrachlorid zu 1,8768 g gelöst, spez. Gewicht 1,580, zeigt im 1-dm-Rohr $\alpha = +2,20^\circ$).

β -Tetraacetyl-hippuryl-glucose³⁾ $C_6H_7O_6(CO \cdot CH_3)_4(CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5)$. Mol.-Gewicht 509,23. 10 g Aceto-bromglucose werden mit 12 g hippursäurem Silber und 60 cm Benzol 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand in 10 cm heißem Aceton gelöst. Wird diese Lösung nach dem Erkalten bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt, so scheiden sich allmählich farblose Nadelchen der Verbindung ab. Ausbeute 2,5 g. Diese lösen sich leicht in Chloroform, warmem Aceton, heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, noch schwerer in Wasser. Im Capillarrohr erhitzt, sintert die Substanz bei 191° und schmilzt bei 193—194° zu einer hellgelben Flüssigkeit. Für die optische Bestimmung dient die Lösung in Chloroform, z. B. 0,2856 g Substanz, Gesamtgewicht 12,726 g spez. Gewicht 1,47, drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr um $+0,12^\circ$ nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = +3,64^\circ$.

Pentahippuryl-glucose⁴⁾ $C_{51}H_{47}O_{16}N_5$ (984,68). 6,3 g Hippursäurechlorid in 20 cm Chloroform, wobei keine vollständige Lösung erreicht wird, wird mit der Suspension von 1,16 g Glucose in 10 cm Pyridin und 9 cm Chloroform zusammengebracht. Dabei tritt rötliche Verfärbung ein. Nach 4 Stunden Stehen bei -15° wird 1—2 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen, und dann die bräunlich verfärbte Lösung, in der die Glucose bis auf wenige Anteile verschwunden war, im Vakuum bei 35° vom Chloroform befreit. Der Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure und Äther mehrmals durchgeschüttelt, wobei ein Teil in den Äther geht, die Hauptmenge aber sich als schmierige, etwas gelblich gefärbte unlösliche Masse an den Wandungen des Schütteltrichters absetzt. Diese wird wiederholt mit Wasser und verdünntem Alkali gewaschen und zuletzt in Alkohol, worin spielend Lösung erfolgt, aufgenommen.

¹⁾ Emil Fischer u. Karl Freudenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2485 bis 2504 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1232.

²⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 1760—1804 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 152.

³⁾ G. Zemplén u. Eduard Desiderius László, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48** 924 [1918].

⁴⁾ Kurt Heß u. Ernst Meßmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 522 [1921].

Nach dem Abdunsten des Alkohols im Vakuum über Schwefelsäure wird der etwas rötlichbraun verfärbte Sirup (Ausbeute 5,9 g) noch zweimal in absolutem Alkohol aufgenommen und mit nicht zuviel Äther gefällt, so daß immer noch ein bestimmter Anteil in Lösung bleibt. Wird nunmehr der zähe, wenig rötlich verfärbte Sirup mit Wasser verrieben, so zerfällt er sofort in ein gelbliches Pulver, das sich als analysenrein erweist. In exsiccator-trockenem Zustand besitzt die Verbindung 2 Moleküle Krystallwasser, das sie bei der letzten Behandlung mit Wasser aufgenommen hat.

Das Präparat zeigt den Drehwert $[\alpha]_D^{25} = +9,8^\circ$ in Chloroform. Da die Lösung in der Durchsicht des Rohres rot verfärbt war, so gilt der Drehwert nur annäherungsweise.

Chloralose (Bd. II, S. 331; Bd. VIII, S. 167). Chloralose wirkt weder morphologisch noch auf die Erregbarkeit der Nerven¹⁾. Die Chloralose wird durch den Hund im Harn teils als solche, teils in Form einer Glucuronsäureverbindung, die nicht krystallisiert, ausgeschieden. — Die Chloralose spaltet sich im Organismus nicht in Chloral und Glucose; die physiologische Wirkung des Körpers kommt daher ihm selbst zu; sie ist nicht dem in seinem Molekül enthaltenen Chloral zuzuschreiben²⁾. Bei mit Chloralose betäubten Hunden mit Untertemperaturen steigert Methylenblau die Temperatur bis 40° ³⁾. Chloralose wird als Anaestheticum bei intravenöser Injektion 6proz. Lösung in isotonischer Lösung von NaCl in den Fällen von traumatischem Schock und Hämorrhagie empfohlen⁴⁾.

Die Reflexerregbarkeit des Rückenmarkes wird im Gegensatz zu Chloroform durch Chloralose erhöht⁵⁾. Atropin beeinflußt nicht merklich die Amplitude des Herzens beim mit Chloralose behandelten Tier. Chloralose hat eine tonisierende Wirkung auf das Herz, hält den Blutdruck auf der normalen Höhe, unterdrückt Erbrechen⁶⁾.

Dechlorchloralosen (Bd. VIII, S. 167). Zur Darstellung der Dechlorchloralosen verfährt man vorteilhaft so, daß man 1 Teil Chloralose mit 4 Teilen methylalkoholischem Ammoniak 4—6 Stunden auf 150° erhitzt, den unterhalb 65° eingedampften Rohrinhalt zunächst mit Alkoholäther, dann mit Äther extrahiert und die durch 24stündiges Stehenlassen geklärte Extraktionsflüssigkeit eindampft. Der Rückstand wird durch Zusatz von $\frac{1}{3}$ seines Volumens Wasser von der Hauptmenge der Chloralose befreit, und die durch Einengen des Filtrats im Vakuum über Schwefelsäure gewonnenen Krystalle werden nach nochmaliger Reinigung aus Alkoholäther der fraktionierten Krystallisation aus Methylalkohol unterworfen. — Die so rein erhaltenen Dechlorchloralosen liefern mit Benzoylchlorid und Natronlauge nur Dibenzoyl-derivate. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure, spez. Gewicht 1,2, entstehen aus den β -Dechlorchloralosen Säuren der gleichen Kohlenstoffzahl und in mehr oder weniger großem Umfang Hydrolysenprodukte, die ihrerseits der Oxydation anheimfallen. Durch Behandlung mit 25 bis 50proz. Salzsäure am Rückflußkühler oder im geschlossenen Rohr werden die β -Dechlorchloralosen zu den entsprechenden Zuckern und Dichloracetaldehyd reduziert, ohne daß jedoch umgekehrt die Synthese aus diesen beiden Komponenten gelungen wäre. In viel besserer Ausbeute (60—70%) als nach obigen Verfahren werden die Dechlorchloralosen durch direkte Reduktion der Chloralosen mit Aluminiumamalgam in 30proz. Alkohol bei 55 — 60° bei neutraler oder saurer Reaktion erhalten. Man verjagt nach beendiger Reaktion den Alkohol, löst das schwierig zu filtrierende Aluminiumhydroxyd in Schwefelsäure und fällt das Filtrat wieder mit Ammoniak⁷⁾.

Das so vom Aluminium befreite Reaktionsprodukt liefert durch einfache Extraktion mit Alkohol und Krystallisation aus Wasser die reinen Dechlorchloralosen. — Zu denselben Resultaten führt die Reduktion mit dem Kupferzinkpaar in neutraler oder schwach schwefelsaurer Lösung, mit Zink in Schwefelsäure oder durch Elektrolyse in verdünnter Schwefelsäure, jedoch verläuft die Reaktion um so langsamer, je saurer die Lösung ist. Dagegen werden durch Be-

¹⁾ R. Legendre, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **85**, 44 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 676.

²⁾ R. Tiffeneau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **160**, 38—41 [1915].

³⁾ C. Heymans u. Et. Maigre, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **85**, 141—143 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1482.

⁴⁾ Charles Richet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **166**, 1026—1033 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 744.

⁵⁾ Marcelle Lapicque, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 749—751 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 390.

⁶⁾ J. Gautrelet, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 369—371 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 390.

⁷⁾ M. Hanriot u. André Kling, Ann. de chim. [9] **12**, 129—150 [1919].

handlung mit Aluminiumamalgam in alkalischer Lösung oder durch Natriumamalgam den Chloralosen 2 Atome Chlor entzogen und Bidechlorochloralosen gebildet. Man verseift 1—2 proz. wässrige oder wässrigalkoholische Lösungen bei 50—60° mit 3 proz. Natriumamalgam und sorgt durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure für schwach alkalische Reaktion. Ausbeute 30—35%. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,15 liefert β -Bidechloro-glucochloralose ein Lacton $C_7H_7O_5Cl$, während das α -Derivat hierbei völlig zerstört wird. Versuche, auch das letzte Chloratom durch energische Reduktionsmittel, z. B. Natrium, in flüchtigen Ammoniak zu entfernen, führten ebensowenig zu definierten Produkten wie die Einwirkung von Kaliumacetat, Kaliumcyanid, Silberoxyd und Silberacetat auf die Chloralosen, Dechlorochloralosen und Bidechlorochloralosen.

β -Dechlorglucochloralose¹⁾ $C_8H_{12}O_6Cl_2$. Nadeln vom Schmelzpunkt 156—157° auf dem Maquenneblock. Leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme, mäßig in der Kälte. 100 Teile Alkohol von 95 Volumprozent, lösen bei 18° 7,73 g; 100 Teile Wasser lösen bei 18° 3,86 g. $[\alpha]_D = -10,57^\circ$ in wässriger Lösung. — Das Molekulargewicht kryoskopisch bestimmt, beträgt 306. — **Dibenzoyl- β -dechlorglucochloralose** konnte nicht krystallisiert erhalten werden. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht ein Gemisch von **β -Dechloro-glucochloralsäure** $C_8H_{10}O_7Cl_2$, mit ihrem Lacton, das aus Benzol in Nadeln vom Schmelzpunkt 129—130° krystallisiert, und nicht getrennt werden kann. Dieses Gemisch liefert mit überschüssigem wässrigem Ammoniak **β -Dechlorglucochloralsäureamid** $C_7H_9O_5Cl_2 \cdot CO \cdot NH_2$. — Perlmutterglänzende Blättchen aus Alkohol, Schmelzpunkt 161—162°; löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. — Wird durch salpetrige Säure wieder in das unreine Lacton verwandelt.

α -Dechlorglucochloralose¹⁾. Nadeln aus Alkohol oder Äther, Schmelzpunkt 165°. 100 Teile Wasser lösen bei 15° 4,84 Teile; löslicher in Alkohol und Äther. $[\alpha]_D = +9,96^\circ$. — **Dibenzoyl- α -dechlorglucochloralose**. Schmelzpunkt 146°. — Auch durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure wird die α -Dechloro-glucochloralose zu Kohlensäure und Harzen oxydiert.

β -Bidechloroglucoclhalose¹⁾ $C_8H_{12}O_6Cl$. Nadeln, Schmelzpunkt 166°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — 100 g Wasser lösen bei 28° 1,55 g. — Das Drehungsvermögen ist sehr gering. Bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann entsteht ein krystallisiertes Dibenzoylderivat vom Schmelzpunkt 146°.

α -Bidechloroglucoclhalose¹⁾. Nadeln, Schmelzpunkt 168°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — 100 g Wasser lösen bei 28° 3,62 g. — Das Drehungsvermögen ist sehr gering. — **Dibenzoylderivat**. Schmelzpunkt 149°. Das Lacton $C_7H_7O_5Cl$ konnte nicht krystallisiert erhalten werden. — Aus der wässrigen Lösung des Lactons entsteht mit Hydrazinhydrat die Verbindung $C_7H_7O_5Cl \cdot N_2H_4$.

Glucosemethylmercaptal²⁾ $HO \cdot CH_2 \cdot [CH \cdot OH]_4 \cdot CH(S \cdot CH_3)_2$. — Aus Glucose in konzentrierter Salzsäure (spez. Gewicht 1,19) mittels Methylmercaptans. — Krystalle aus Wasser; Schmelzpunkt 161°. Fast unlöslich in absolutem Alkohol; leichter löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. $[\alpha]_D^{24} = -20,76^\circ$ in normal Natronlauge (0,3901 g Substanz gelöst zu 10 ccm). — **Pentaacetat** $C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_5 \cdot (S \cdot CH_3)_2$. Beim Erhitzen des Mercaptals mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Nadeln aus 50 proz. Alkohol, Schmelzpunkt 83°; $[\alpha]_D^{20} = +38,71^\circ$ in Acetylentetrachlorid (0,2170 g Substanz zu 10 ccm gelöst).

Pentaacetyl-glucoseäthylmercaptal³⁾ $C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_5 \cdot (S \cdot C_2H_5)_2$. — Aus Glucose-äthylmercaptal, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbade. Krystalle, Schmelzpunkt unscharf zwischen 42 und 45°. $[\alpha]_D^{20} = +17,71^\circ$ in Acetylentetrachlorid, 0,2152 g Substanz, gelöst zu 10 ccm. — Die Mercaptangruppen werden durch alkoholische oder wässrig-alkoholische Lösungen von Quecksilberchlorid auch in der Wärme nur träge abgespalten.

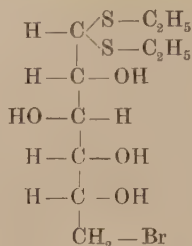
Glucose-n-propylmercaptal³⁾ $HO \cdot CH_2 \cdot [CH \cdot OH]_4 \cdot CH \cdot S(C_3H_7)_2$. — Aus Glucose in konzentrierter Salzsäure mittels normal Propylmercaptan. Blättchen oder Nadeln aus Wasser — Schmelzpunkt 146°; wenig löslich in Wasser.

¹⁾ M. Hanriot u. André Kling, Ann. de chim. [9] **12**, 129—150 [1919].

²⁾ Wilhelm Schneider, Johanna Sepp u. Ottilie Stiehler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 220 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 538.

³⁾ Wilhelm Schneider, Johanna Sepp u. Ottilie Stiehler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 220 [1918].

d-Glucose-äthylmercaptopal-6-bromhydrin)¹. Mol.-Gewicht 349,23. Zusammensetzung $C_{10}H_{21}O_4S_2Br$.



5 g Brom-methylglucosid werden in 50 ccm n-Salzsäure durch Erwärmen gelöst und 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die schwach gelb gefärbte Lösung wird unter vermindertem Druck eingedampft. Zur Entfernung der Salzsäure wird der zurückbleibende bräunliche Sirup mehrmals mit Wasser aufgenommen und wieder eingedampft. Der Sirup wird in 7 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst, unter Eiskühlung mit Salzsäuregas gesättigt, und 2,7 g Äthylmercaptopal zugegeben. Nach einstündigem Schütteln bei Zimmertemperatur erstarrt die Masse zu einem dicken Krystallbrei. Ausbeute 3,7 g oder 55% der Theorie. Aus viel Äther erhält man es in langen seidenglänzenden Nadeln. — Schmelzpunkt 107° (korrr.) unter Zersetzung. Leicht löslich in Methyl und Äthylalkohol und Aceton, etwas schwerer in Essigäther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Wasser und Petroläther. Beim Kochen mit Natronlauge tritt der Geruch nach Mercaptopal auf.

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+0,23^\circ \cdot 2,1338}{2 \cdot 0,8046 \cdot 0,0602} = +5,08^\circ \text{ in Alkohol.}$$

d-Glucose-d-amymercaptopal)² (Bd. II, S. 330). Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt 138—139°.

d-Glucose-isoamymercaptopal)². Krystalle aus Alkohol; Schmelzpunkt 142—144°.

Pentaacetylglucosebenzylmercaptopal)³ (Bd. II, S. 330), $C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_5 \cdot (S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. Aus Glucosebenzylmercaptopal, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Krystalle aus Ligroin + Alkohol, Schmelzpunkt 64°. $[\alpha]_D^{25} = +31,75^\circ$ in Acetylentetrachlorid, 0,2047 g Substanz gelöst in 10 ccm.

Glucosedimethylacetal)⁴ (Bd. II, S. 330) $C_6H_{12}O_5(OCH_3)_2$. — Aus 90 g Glucose in 1600 ccm methylalkoholischer Lösung mit 1,5% HCl in 60 Stunden. — Farbloser Sirup.

Glucosedimethylacetalmonoaceton)⁴. Aus rohem Glucosedimethylacetal (90 g Glucose) und 500 ccm Aceton mit 0,5% HCl bei 35° in 3¼ Stunden. Farbloser Sirup aus Aceton + Petroläther; sehr leicht löslich in Wasser, Aceton, warmem Essigester.

Glucose-Formaldehyd-Präparat)⁵. 2 Mol. Glucose geben mit 5 Mol. Formaldehyd nach D.R.P. 280 092 eine Verbindung. — Formaldehyd-Zuckerpräparate werden aus Lactose-Glucosegemische mit Formaldehyd abgebenden Körpern, wie Trioxymethylen, Paraformaldehyd hergestellt⁶).

Monoaceton-glucose)⁷ (Bd. VIII, S. 169) $C_6H_{10}O_6(C_2H_5) = C_9H_{16}O_6$ (220,13). 50 g Diacetonoglucose, deren Reinigung durch Fällen mit Alkali hier überflüssig ist, werden in 800 ccm Wasser, die 0,4 g Salzsäure enthalten, unter Schütteln bei 50° gelöst und dann 1½—2 Stunden bei 50° gehalten, bis das Drehungsvermögen der Flüssigkeit im 1-dm-Rohr von —0,8° bis —0,2° zurückgegangen ist. Man schüttelt nun mit Silbercarbonat, bis alle Salzsäure entfernt ist, verdampft die Lösung unter vermindertem Druck aus einem Bade, das nicht über 50° erhitzt ist, zur Trockne und laugt mit kochendem Essigäther aus. Die von der geringen Menge dunkler

¹) E. Fischer, Burckhardt Helferich u. Paul Ostmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 878 [1920].

²) E. Votoček u. V. Veselý, Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen **40**, 207—211 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 602; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1515 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2093.

³) Wilhelm Schneider, Johanna Sepp u. Ottilie Stiehler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 220 [1918].

⁴) J. L. Macdonald, Journ. Chem. Soc. **103**, 1896 [1904]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 344.

⁵) Bauer u. Cie., D.R.P. 280 092, ausg. 4. Nov. 1914; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1292.

⁶) Bauer u. Co., D.R.P. 289 945, ausg. 26. Jan. 1916; Chem. Centralbl. **1916**, I, 318.

⁷) E. Fischer u. Charlotte Rund, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 94 [1916].

Silberverbindungen abfiltrierte Flüssigkeit erstarrt beim Abkühlen durch die Ausscheidung mikroskopischer, äußerst feiner verfilzter Nadelchen. Die fast gelatinöse Masse wird abgenutscht und gepreßt. Ausbeute etwa 80% der angewandten Diaceton-glucose. Das nochmals aus Essigäther umkrystallisierte Präparat ist für die Darstellung der meisten Derivate genügend rein. Zur völligen Reinigung wird es 3—4 mal aus Essigäther umkrystallisiert. Schmelzpunkt 161—162,5° (korr.). Für die optische Bestimmung dient die wässrige Lösung

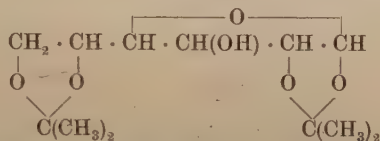
$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-2,08^\circ \cdot 3,6645}{0,3156 \cdot 2 \cdot 1,0214} = -11,82^\circ.$$

Nach Irvine und Auld¹⁾ gewinnt man die Verbindung, indem man Krystalle der Diacetonglucose in 0,1 proz. wässriger HCl löst und bei 30° stehen läßt, bis (etwa nach 3½ Stunden) die Drehung konstant wird. Dem Rückstand der mit Ag₂CO₃ neutralisierten und eingedampften Lösung entzieht Essigester reines Glucosemonoaceton. Krystalle aus Wasser, Schmelzpunkt 159—161°, $[\alpha]_D^{20} = -11,81^\circ$ ($c = 1,041$ in Wasser); schon bei 50° tritt vollständige Hydrolyse durch 0,1 proz. HCl ein.

α - β -Monoacetonglucose 1, 2-Monoacetonglucose. Geschwindigkeitskonstante²⁾ bei der Hydrolyse in 10 proz. Lösung mit 0,1 n-Schwefelsäure bei 100°: $K = 44,15 \cdot 10^{-3}$; bei einer isomeren Verbindung $K = 58,10 \cdot 10^{-3}$.

ζ -Benzoyl- α - β -monoacetonglucose. Geschwindigkeitskonstante²⁾ bei der Hydrolyse in 10 proz. Lösung mit 0,1 n-Schwefelsäure bei 100°: $K = 18,10 \cdot 10^{-3}$.

Glucosediaceton³⁾ C₆H₈O₆(C₃H₇)₂ = C₁₂H₂₀O₆ (260,16). Struktur nach Macdonald⁴⁾.



Wenn man die Einwirkung von Aceton und HCl auf Glucosedimethylacetal unterbricht, so läßt sich Glucosedimethylacetalmonoaceton isolieren, aus welchem Glucosediaceton entsteht⁵⁾. Auch aus α - β -Glucosemonoaceton erhältlich⁵⁾.

Die Kondensation von Glucose und Aceton in Gegenwart von HCl führt unmittelbar zum Glucosediaceton. Krystalle aus Petroläther, Schmelzp. 105—106°.

Fein gepulverte und gesiebte β -Glucose, die nach der Vorschrift von Behrend⁶⁾ leicht zu erhalten ist, wird mit der zwanzigfachen Menge trockenem Aceton, das 1% Salzsäure enthält, 36 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt³⁾. Die Hauptmenge geht schon während der ersten 24 Stunden in Lösung. Ein kleiner Rest, der aus α -Glucose zu bestehen scheint, ist auch zum Schluß ungelöst. Ohne diesen zu filtrieren, neutralisiert man die Lösung sofort durch Schütteln mit gefälltem Bleicarbonat. Das Filtrat gibt mit Silbernitrat in der Kälte keine sofortige Fällung, enthält aber etwas gebundenes Chlor, das beim Erwärmen ionisiert wird und deshalb beim Eindampfen der Flüssigkeit eine teilweise Zersetzung der Diaceton-glucose bewirkt. Um dies zu verhindern, versetzt man die filtrierte Flüssigkeit mit etwas Silbercarbonat und verdampft dann unter vermindertem Druck aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über 50° steigen soll. Dabei wird das Silbersalz durch teilweise Reduktion geschwärzt. Der Rückstand wird mit der 15—20fachen Menge hochsiedendem Ligroin (110—120°) auf dem Wasserbade ausgelaugt. Aus dem heißen Filtrat fällt zuerst ein geringer flockiger Niederschlag, dann kommen die langen Nadeln der Diaceton-glucose, die stern- oder knollenförmig vereinigt sind. Um die Krystallisation zu vervollständigen, kühlt man zuletzt auf 0°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Ligroin beträgt die Ausbeute, die etwas schwankt, mindestens 75% von der angewandten Glucose oder 50% der Theorie³⁾.

¹⁾ James C. Irvine u. James Leslie Auld Macdonald, Journ. Chem. Soc. **107**, 1701 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 362.

²⁾ P. A. Levene u. M. Yamagaura, Journ. of Biol. Chem. **43**, 323 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 772.

³⁾ Emil Fischer u. Charlotte Rund, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 93 [1916].

⁴⁾ James Leslie A. Macdonald, Journ. Chem. Soc. London **103**, 1896—1904 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 344.

⁵⁾ E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2496 [1895].

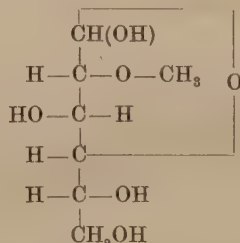
⁶⁾ Robert Behrend, Annalen d. Chemie **353**, 106 [1907].

Wie die optische Untersuchung zeigt, ist dieses Produkt noch nicht ganz rein, sondern enthält wahrscheinlich etwas Monoaceton-glucose, von der es aber leicht durch Natronlauge zu trennen ist. Man löst zu dem Zweck das Rohprodukt in etwa der 25fachen Menge Wasser, wobei zu beachten ist, daß die Diaceton-glucose von kaltem Wasser leichter aufgenommen wird als von heißem. Versetzt man die so bereitete wässrige Lösung in der Kälte mit ziemlich viel konzentrierter Natronlauge, so fällt ein farbloses Öl, das bald krystallinisch erstarrt. Die Masse wird abgesaugt, dann in kaltem Essigäther gelöst, der Essigäther im Vakuum verdampft und der Rückstand in kochendem Ligroin (Siedepunkt 90°) gelöst. — Beim Erkalten krystallisiert sofort reine Diaceton-glucose. Die Ausbeute beträgt 75% des Rohmaterials, die Verarbeitung der Mutterlaugen gibt eine zweite Krystallisation. Schmelzpunkt bei $109\text{--}110^\circ$ ($110\text{--}111^\circ$ korrr.), nachdem einige Grade vorher Sinterung eingetreten ist.

0,111 g Substanz Gesamtgewicht der Lösung in Wasser 4,1498 g $d_4^{19} = 1$. Drehung im 2-dm-Rohr für Natriumlicht $0,98^\circ$ nach links. Mithin $[\alpha]_D^{19} = -18,32^\circ$.

α - β - γ - ϵ -Diacetonglucose. Geschwindigkeitskonstante²⁾ bei der Hydrolyse in 10proz. Lösung mit 0,1n-Schwefelsäure bei 100° ; $K = 56,10^{-3}$.

2-Monomethylglucose³⁾.



Entsteht bei der Einwirkung von Natrium in Methylalkohol auf Glucosan, wobei die Natriumverbindung entsteht. Mit stark verdünnter Schwefelsäure erhält man daraus die Monomethylglucose. Farbloser Sirup, reduziert Fehlingsche Lösung, liefert aber kein Osazon.

ζ -Monomethylglucose⁴⁾ = 3-Methylglucose⁵⁾ (Bd. II, S. 170).

Die α -Form der ζ -Monomethylglucose⁶⁾ konnte durch Krystallisation aus Methylalkohol gewonnen werden. Schmelzpunkt $160,5\text{--}161^\circ$. $[\alpha]_D^{19} = +107,6 \rightarrow +68,5^\circ$ ($c = 0,604$ in Methylalkohol). Zur Isolierung der β -Form fällt man aus der Lösung des Gleichgewichtsgemisches in Methylalkohol die α -Form mittels Aceton, worauf nach dem Impfen die β -Form, Prismen, Schmelzpunkt $133,5\text{--}135^\circ$, leicht löslich in kaltem Methylalkohol, $[\alpha]_D^{20} = +24,4^\circ \rightarrow +68,3^\circ$ ($c = 1,6207$ in Methylalkohol) krystallisiert; die α -Form ist die beständigeere.

ζ -Monomethyl-glucose-anilid⁶⁾ $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$, aus 1 Mol. ζ -Monomethylglucose und 6 Mol. Anilin in wenig Methylalkohol beim Kochen in 100 Minuten. Nadeln aus Essigester. Schmelzpunkt $154\text{--}155^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Kohlenwasserstoffen. $[\alpha]_D^{20} = -108,5^\circ$ ($c = 0,636$ in Methylalkohol) $\rightarrow -50,3^\circ$ (nach Zusatz einer Spur Salzsäure); Alkali hat keinen Einfluß auf die Drehung.

β - γ -Dimethylglucose⁷⁾ (Bd. II, S. 170) aus dem Methylglucosid in 8proz. Lösung in 80proz. Alkohol mit 8% HCl, Sirup; $[\alpha]_D^{20} = +65,3^\circ$ ($c = 1,056$ in Wasser).

Dimethylglucose⁸⁾ $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{OCH}_3)_2$ entsteht bei der Hydrolyse von Dimethylälvoglucosan mit 1proz. Schwefelsäure. Harte, zerreibbare Masse.

¹⁾ E. Fischer u. Charlotte Rund, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 93 [1916].

²⁾ P. A. Levene u. M. Yamagaura, Journ. of Biolog. Chem. **43**, 323 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 772.

³⁾ Amé Pictet u. Pierre Castan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **171**, 243 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 620.

⁴⁾ Irvine, Scott, Journ. Chem. Soc. **103**, 564 [1913].

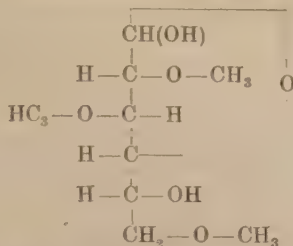
⁵⁾ P. Karrer u. O. Hurwitz, Helv. chim. acta **4**, 732 [1921].

⁶⁾ James Colquhoun Irvine u. Thomas Percival Hogg, Journ. Chem. Soc. London **105**, 1386—1396 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 467.

⁷⁾ J. L. A. Macdonald, Journ. Chem. Soc. London **103**, 1896—1904 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 344.

⁸⁾ Joseph Reilly, Helv. chim. acta **4**, 616—621 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 946.

2, 3, 6-Trimethylglucose¹⁾ $C_6H_{10}O_5(OCH_3)_3$. Konstitution:



Entsteht bei der Hydrolyse der methylierten Cellulose. Liefert mit Wasser, Blausäure und einer Spur Ammoniak bei darauffolgendem Erhitzen mit Wasser anscheinend ein Dimethylglucoheptonsäurelacton, das nicht rein erhalten wurde.

Die Konstitution der 2, 3-6-Trimethylglucose erhellt daraus, daß sie mit Permanganat beständig ist. Dies beweist die γ -oxydische Struktur. Nun sind vier solcher Trimethylglucosen möglich; von den entsprechenden Formeln scheidet sich die mit freier 2-Oxygruppe aus, da die Verbindung kein Osazon liefert, ferner ist sie von der Trimethylglucose mit freier $\text{CH}_2(\text{OH})$ -Gruppe verschieden²⁾.

Darstellung³⁾. Baumwolle wird 5 mal mit 2 Mol. Natronlauge (17 g in 100 ccm) auf 1 $C_6H_{10}O_5$ und soviel Dimethylsulfat behandelt, daß das Alkali verbraucht wird. Die entstehenden Produkte enthalten 5,28, 11,48, 13,98 und 20,69% Methoxyl. Hierauf wird sie 6 Tage in Natronlauge (38,3 g in 100 ccm) unter vermindertem Druck eingeweicht und wieder mit Dimethylsulfat behandelt. — Das unlösliche Produkt enthält 23,89—25,97% Methoxyl, der lösliche Teil annähernd ebensoviel. — Das höchstmethylierte unlösliche Produkt wird mit 20—50facher Menge bei 0° gesättigter wässriger Salzsäure 25—26 Stunden stengelassen. — Durch Eindampfen unter vermindertem Druck, Behandeln mit Silbercarbonat und Wasser, und Wiedereindampfen erhält man einen Sirup, der erst mit siedendem Äther, dann mit siedendem Aceton ausgekocht wird. Nach Abscheidung der in Aceton weniger löslichen Anteile läßt sich durch mehrfaches Fällen mit Äther eine Lösung erhalten, welche beim Eindampfen einen langsam krystallisierenden Sirup hinterläßt. — Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhält man die Trimethylglucose $C_6H_{10}O_5$. Nadeln aus Äther, Schmelzpunkt 110°, $[\alpha]_D = +101,12^\circ \rightarrow 69,52^\circ$ (0,1424 g in 10 ccm Aceton). — Die Mutarotation ist sehr langsam und wird durch eine Spur Natronlauge beschleunigt.

Nadeln aus Äther, Schmelzpunkt 118—119°. $[\alpha]_D = +112,9^\circ$ in Methylalkohol, Enddrehung $+69,1^\circ$ nach Zusatz einer Spur Salzsäure⁴⁾.

Denham und Woodhouse¹⁾ verfolgten das Drehungsvermögen einer 1proz. Lösung in Methylalkohol bei Gegenwart von 0,25proz. Salzsäure bei 15°. — Danach entspricht die Kondensationsgeschwindigkeit der Trimethylglucose der der Tetramethylglucose. — In neutraler Lösung oder bei Gegenwart von Soda ist die Trimethylglucose gegen Kaliumpermanganat sehr beständig und unterscheidet sich in dieser Hinsicht scharf von der aus Glucosemonoaceton entstehenden Trimethylglucose, gleicht vielmehr der Tetramethyl- α -glucose.

γ - ϵ - ζ -Trimethylglucose- α - β -monoaceton⁴⁾. Gewinnbar aus Glucosemonoaceton; bei der Hydrolyse liefert es einen Zucker, der bei der Destillation sich zersetzt. Siedepunkt bei 0,15 mm 153°.

Trimethylglucose⁵⁾. Entsteht bei der Spaltung von Heptamethylrohrzucker mit 0,4proz. Salzsäure bei 60°. — Dicker Sirup. Siedepunkt bei 0,43 mm 168—170°. Brechungsindex

¹⁾ William Smith Denham u. Hilda Woodhouse, Journ. Chem. Soc. **111**, 244 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 80.

²⁾ Walter Norman Haworth u. Grace Cumming Leitch, Journ. Chem. Soc. **113**, 188 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 515.

³⁾ William Smith Denham u. Hilda Woodhouse, Journ. Chem. Soc. **105**, 2357—2368 [1914].

⁴⁾ James Colquhoun Irvine u. James Leslie Auld Macdonald, Journ. Chem. Soc. **107**, 1701 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 362.

⁵⁾ Walter Norman Haworth, Journ. Chem. Soc. **117**, 199 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 42.

$n_D = 1,4755$. $[\alpha]_D = +55,7^\circ$ in Methylalkohol, $[\alpha]_D = +56,0^\circ$ in Wasser. — Gibt kein Osazon. — Liefert mit Methyljodid und Silberoxyd Tetramethylglucose.

2, 3, 5-Trimethylglucose¹⁾. Farbloser Sirup, Siedepunkt unter 0,23 mm 171° . — $n_D = 1,4792$; $[\alpha]_D = +69,3^\circ$ – $71,0^\circ$ ($c = 1,816$ in Wasser); $[\alpha]_D = +61,4^\circ$ ($c = 2,151$ in Aceton). Entsteht bei der Hydrolyse des Heptamethylmethylmaltosids mit 5 proz. Salzsäure¹⁾.

3, 5, 6-Trimethylglucose²⁾ $C_9H_{18}O_6$ aus der vorigen Verbindung mit $\frac{1}{2}$ proz. alkoholischer HCl, bei 100° , Siedepunkt unter 0,05: 147° , $[\alpha]_D^{20}$ anfangs = $-10,95^\circ$, endgültig = $-14,6^\circ$. Konnte nicht in das entsprechende Methylglucosid verwandelt werden.

3, 5, 6-Trimethyl-1, 2-acetonglucose²⁾ $C_{12}H_{22}O_6$. Monoacetonglucose wird mit überschüssigem $(CH_3)_2SO_4$ bei nicht über 55° behandelt, das Produkt nach Ausziehen mit Chloroform im Vakuum destilliert. Siedepunkt unter 0,03: 88 – 90° , $[\alpha]_D^{20} = -28,5^\circ$.

Tetramethylglucose³⁾ (Bd. II, S. 330; Bd. VIII, S. 170), $C_{10}H_{20}O_6$. — Entsteht bei der Hydrolyse von Octamethylrohrzucker mit 0,1 proz. Salzsäure bei 50 – 60° . — Nadeln aus Petroläther und Äther, Schmelzpunkt 88 – 89° . $[\alpha]_D = +95,6^\circ$, Enddrehung $+83,7^\circ$ in 1 proz. wässriger Lösung. — Erleidet unter der Einwirkung von Leukocyten nicht die gleiche Umwandlung wie Glucose; liefert keine Milchsäure⁴⁾. Bleibt bei Einwirkung von Nierengewebe von Kaninchen unverändert⁵⁾.

Tetramethylglucose⁶⁾ $C_{10}H_{20}O_6$. — Entsteht beim Kochen von Hexamethylglucoarabinosid mit 5 proz. wässriger Salzsäure in 30 Minuten. — Krystalle aus Petroläther, Schmelzpunkt 85 – 87° . — Destilliert unter 0,5 mm bei 125° .

Tetramethyl- γ -glucose⁷⁾ $C_{10}H_{20}O_6$. Bildet sich bei der sehr leicht erfolgenden Hydrolyse des Tetramethyl- γ -methylglykosids mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure. Farblose Flüssigkeit, Siedepunkt bei 0,05 mm: 122° ; spez. Gewicht $D_{15}^{15}/4 = 1,1644$, Brechungsexponent $n_D = 1,4585$; $[\alpha]_D = -3,85$ $\rightarrow$ $7,21^\circ$ ($c = 2,080$ in Wasser); $[\alpha]_D^{20} = -19,7^\circ$ ($c = 1,827$ in Methylalkohol); $[\alpha]_D^{20} = -17,1^\circ$ ($c = 1,641$ in Benzol). — Reduziert in der Wärme Fehlingsche Lösung und kalte alkalische Permanganatlösung. — Mit 0,25 proz. methylalkoholischer Salzsäure entsteht Tetramethyl- γ -methylglucosid.

Glucose-p-phenetidid (Bd. VIII, S. 171). Um Aufklärung über den Zusammenhang von Kohlenhydrat- und Proteinstoffwechsel zu bringen, wurden weiße Ratten mit Glucose-p-phenetidid gefüttert. Eine Veränderung des Stickstoffgleichgewichts wurde nicht beobachtet, dagegen wurde sowohl nach Darreichung per os als auch nach intraperitonealer Injektion eine reduzierende Substanz im Harn gefunden. In einem Falle gelang die Isolierung eines dem Glucosephenylosazon ähnlichen Körpers. Bis zu 1 g auf 220–225 g Körpergewicht pro Tag wirkt Glucose-p-phenetidid nicht giftig, da ein Teil offenbar der Oxydation im Körper entgeht oder in eine nichtgiftige Substanz umgewandelt wird⁸⁾.

Bromacetyl-äthylglucose⁹⁾. Entsteht bei der Behandlung von Äthylcellulose mit Acetyl-bromid nach 8 tägigem Aufbewahren neben bromhaltigen äthylierten Zuckern mit festgebundenem Brom. — Nadeln Schmelzpunkt 123° .

¹⁾ Walter Norman Haworth u. Grace Cumming Leitch, Journ. Chem. Soc. **115**, 809 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 159.

²⁾ P. A. Levene u. G. M. Meyer m. Unterst. von J. Weber, Journ. of Biolog. Chem. **48**, 233 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1319.

³⁾ Walter Norman Haworth u. James Law, Journ. Chem. Soc. London **109**, 1314 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1077.

⁴⁾ P. A. Levene u. G. H. Meyer, Annales de l'Inst. Pasteur **30**, 155–159 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 151.

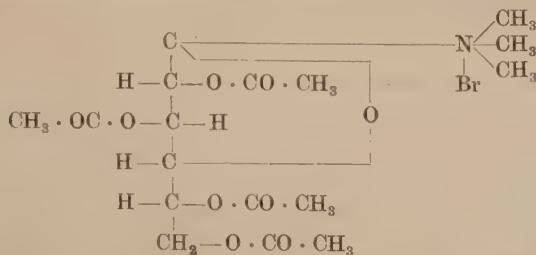
⁵⁾ P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biolog. Chem. **18**, 469–475 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1156.

⁶⁾ James Colquhoun Irvine u. James Scott Dick, Journ. Chem. Soc. **115**, 593 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 158.

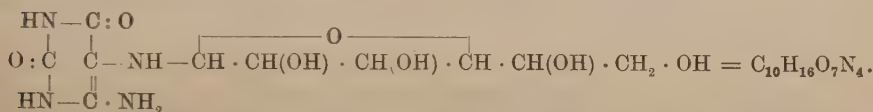
⁷⁾ James Colquhoun Irvine, Alexander Walker Fyfe u. Thomas Percival Hogg, Journ. Chem. Soc. **107**, 524–541 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 267.

⁸⁾ James Arthur Hewitt, Biochem. Journ. **7**, 207–210 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1690.

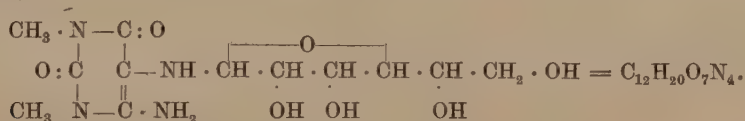
⁹⁾ Kurt Heß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 2867 [1921]; Chem. Centralbl. **1922** I, 323.

Tetraacetyl-glucosido-trimethylamin-bromid¹⁾ $C_{19}H_{28}O_9NBr$.

120 g Acetobromglucose werden mit 200 ccm 33proz. Trimethylaminlösung übergossen, 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. — Der Krystallbrei wird abgesaugt und aus 90proz. Alkohol umkrystallisiert. — Ausbeute 62 g. Schöne, regelmäßige Polyeder. Schmelzp. 192°. Leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D^{25} = +10,2^\circ$ (0,3467 g in Wasser, Gesamtgewicht 10,8498 g, $\alpha = +0,261^\circ$). — Liefert bei Erwärmen mit Barytwasser Lävoglucosan.

Kondensationsprodukt mit 2, 6-dioxy-4, 5-diamino-pyrimidin²⁾.

1,2 g Sulfat der Pyrimidinverbindung werden in siedendem Wasser gelöst, die Lösung mit 10% Natronlauge genau neutralisiert und hierauf mit 6,3 g Traubenzucker versetzt. Die gelbe Lösung wird auf dem Wasserbad ungefähr auf $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Volumens eingeeengt und dann im Föhnwind bei etwa 45° fast völlig abgedampft. Der orangefarbene Rückstand, der undeutlich krystallisiert ist, wird mit viel kaltem Wasser zur Lösung des überschüssigen Zuckers versetzt und abfiltriert. Er wird mit Sprit und Äther nachgewaschen und aus 30proz. siedender Traubenzuckerlösung umkrystallisiert. Man behandelt zuerst mit wenig Zuckerlösung, wodurch viel Verunreinigung in Lösung geht. Aus den rasch abgekühlten Zuckerlösungen fällt allmählich ein reichliches hellgelbes Krystallisat, das aus kleinen Nadelchen besteht. Nach zweimaligem Umkrystallisieren wird die Substanz analysiert. Bei langsamem Erhitzen schmilzt die Substanz unter Zersetzung bei 186—187° zu einer tiefbraunen Flüssigkeit; bei raschem Erhitzen liegt der Schmelzpunkt bei 205—206°. Mit konz. Salpetersäure gibt die Substanz keine Farbenreaktion. Durch Kochen mit Wasser wird der Pyrimidinzucker zersetzt. Das Zersetzungsprodukt ist noch nicht untersucht.

Kondensationsprodukt von Glucose mit 1, 3-Dimethyl-2, 6-dioxy-4, 5-diamino-pyrimidin²⁾.

Zur Lösung von 1,7 g der Pyrimidinverbindung in siedendem Wasser wird die äquimolekulare Menge Traubenzucker (1,8 g) gegeben, die gelbe Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand in wenig siedendem Wasser gelöst und die heiße Lösung mit der 10—12fachen Menge absoluten Alkohols versetzt. Es fallen rasch farblose Krystallplättchen aus. Bei langsamer Ausscheidung fällt die Substanz zum Teil in Gestalt feiner, lockenförmig gekrümmter Krystallnadelchen aus. Durch 2 maliges Lösen in Wasser und Füllen mit absolutem Alkohol erhält man ein fast weißes Krystallisat, das mit konz. Salpetersäure keine Farbenreaktion gibt und in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht, löslich ist. Die Substanz schmilzt bei 206—207° unter Aufschäumen zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

¹⁾ P. Karrer u. Alex. P. Smirnoff, *Helv. chim. acta* **4**, 819 [1921].

²⁾ S. J. Thannhauser u. S. Dorf Müller, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **47**, 1305 [1914].

Glucosephenylosazon (Bd. II, S. 336). Der richtige Schmelzpunkt ist 208° [korr.]¹⁾. Schmelzpunkt $208^{\circ 2)}$; Zersetzungspunkt 208° . — 0,1 g in 5 ccm eines Gemisches aus Alkohol und Pyridin gelöst, zeigt sofort nach dem Auflösen $[\alpha]_D = -0,62^{\circ}$, und nach 18—24 Stunden $-0,35^{\circ 2)}$.

Phenylglucosazon-para-sulfosaures-natrium³⁾. Bildet sich beim Erhitzen der wässrigen Lösung von Phenylhydrazin-para-sulfosäure mit Glucose und Natriumacetat. Schwach citrongelbes Pulver, leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Aceton.

p-Carbäthoxyphenylglucosazon $C_{24}H_{30}O_8N_4$, gelb, Schmelzpunkt 198° , wirkt nicht anästhesierend⁴⁾.

Glucoson (Bd. II, S. 173; Bd. VIII, S. 173). Aus Glucose + m-Xylol durch Autooxydation am Lichte⁵⁾.

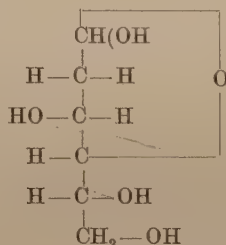
Calciumglucosate (Bd. II, S. 339). Calciumglucosate werden mit Vorteil bezüglich des Geschmacks, des Nährwertes und der Dauerhaftigkeit an Stelle von Kalkwasser bei der Brotbereitung verwendet, scheinen auch im Gegensatz zu diesem die Brotgärung zu fördern⁶⁾.

Jodnatriumglucose⁷⁾ $2(C_6H_{12}O_6) \cdot NaJ$ und $2(C_6H_{22}O_6) \cdot NaJ + H_2O$ wird erhalten, wenn man 2 Mol. Glucose und 1 Mol. Jodnatrium möglichst homogen mischt und die Mischung entweder zusammenschmilzt oder mit starkem Alkohol anfeuchtet und bei Temperaturen von $100-115^{\circ}$ trocknet. Man kann bei beiden Verfahren einen die 2-Mol.-Glucose überschreitenden Überschuß verwenden, wodurch die Masse leichter schmelzbar und pulverisierbar wird. Die wasserfreie Verbindung ist nicht hygroskopisch, während die krystallwasserhaltige stark hygroskopische Eigenschaften besitzt.

2-Desoxyglucose.

Mol.-Gewicht: 164,13.

Zusammensetzung: $C_6H_{12}O_5$.



Derivate: **2-Desoxyglucose-benzylphenylhydrazon aus Baryt-Glucal**⁸⁾ $C_{19}H_{24}O_4N_2$ (344,3). 3 g eines sirupösen Glucalpräparates werden in 15 ccm Alkohol von 80% gelöst, frisch destilliertes asymm. Benzyl-phenyl-hydrazin zugefügt und das Gemisch 12 Stunden bei 15 bis 23° aufbewahrt. Während dieser Zeit haben sich millimeterlange, lanzettförmige, zentrisch angeordnete Nadeln in beträchtlicher Menge abgeschieden. Eine zweite Portion kann aus der Mutterlauge bei längerem Stehen in offener Schale erhalten werden, so daß die Gesamtausbeute 1,7 g beträgt. Nach einmaliger Krystallisation aus etwa der 50fachen Menge Essigester ist das Präparat rein.

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+0,08^{\circ} \cdot 8,0562}{2 \cdot 0,7970 \cdot 0,0526} = +7,7^{\circ} \text{ (in Methylalkohol).}$$

¹⁾ Sra D. Garard u. H. C. Sherman, Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, 955—969 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 709.

²⁾ P. A. Levene u. F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **20**, 429 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 121.

³⁾ A. F. Kitching, Chem. News **122**, 46 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 38.

⁴⁾ H. Thoms u. Kurt Ritsert, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **31**, 65—75; Chem. Centralbl. **1921**, I, 584.

⁵⁾ G. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 3894—3899; Chem. Centralbl. **1914**, I, 121.

⁶⁾ Georges A. Le Roy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **165**, 416 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 37.

⁷⁾ Johann A. Wülfing, D.R.P. 312 643 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 147.

⁸⁾ Max Bergmann u. Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1567 [1921]; **54**, 452 [1921].

Schmilzt bei ziemlich raschem Erhitzen bei 157—158° (unkorr.) unter anfangs geringer Gelbfärbung und Gasentwicklung. Es zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln aus. Methyl- und Äthylalkohol lösen es aber in der Wärme ziemlich reichlich, und von heißem Essigester ist etwa die 50fache Menge erforderlich.

Tetraacetat $C_{27}H_{32}O_8N_2$ (512,41).

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{+4,18^\circ \cdot 1,6983}{1 \cdot 1,536 \cdot 0,1307} = +35,35^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Bildet meist farblose, harte Krystalle von derben, flächenreichen Formen. Es schmilzt bei 113—114° (unkorr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei etwas höherer Temperatur verkohlt. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Benzol, Chloroform, sehr schwer in Petroläther und besonders in Wasser.

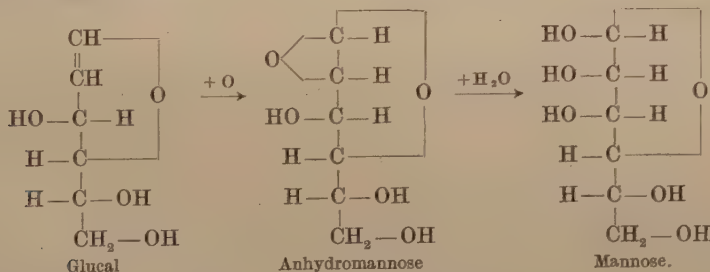
d-Mannose (Bd. II, S. 341; Bd. VIII, S. 173).

Vorkommen: In der Sulfitablauge des Fichtenholzes 0,96—1,04%; d. h. 4,32—4,68% des Holzgewichtes¹⁾. Klason²⁾ bestimmte in den Sulfitlaugen nach Entfernung des lignosulfonsauren Calciums mit α -Naphthylaminsulfat den Gehalt an Mannose als Mannose-phenylhydrazon zu 2,5%.

Bildung: Ist ein Spaltungsprodukt bei der Hydrolyse durch Schwefelsäure des in *Cetraria islandica* vorkommenden Mannan³⁾. In der mit 1proz. H_2SO_4 gewonnenen Mutterlauge der Membransubstanz von *Leuzites sepiaria* Sw. konnte mittels Phenylhydrazin Mannose nachgewiesen werden. Bei der Hydrolyse des Viscosins, gewonnen aus dem wässrigen Auszuge aus *Exidia auricula Judae* Fr. wurde Mannose nachgewiesen⁴⁾.

Die bei der Spaltung der Äsculin- und Äsculininsäure erhaltenen Zucker erwiesen sich als ein Gemenge von Mannose und Glucose⁵⁾. Bei der Hydrolyse von Hemicellulosen aus den Wurzeln verschiedener Pflanzen konnte nicht nachgewiesen werden⁶⁾. Bei der Reduktion von Mannon-säurelacton durch Na-Amalgam (12½%). Aus dem Phenylhydrazon wurde der Zucker in Form eines Sirups erhalten, der nach einigen Tagen krystallisierte⁷⁾. Aus Mannit + p-Xylol durch Autooxydation am Lichte⁸⁾.

Bei der Behandlung von Glucal mit Benzopersäure entsteht eine Anhydromannose, die unbeständig und nicht isolierbar ist und mit Wasser in Mannose übergeht. — Dabei vollzieht sich folgender Vorgang⁹⁾.



¹⁾ Erik Hägglund, *Biochem. Zeitschr.* **70**, 416 [1915].

²⁾ Peter Klason, *Svensk Pappers-Tidning* Nr. **15**, Papierfabrikant **15**, 641—644 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, I, 894.

³⁾ O. Hesse, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **94**, 227—270 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 779—781

⁴⁾ Julius Zellner, *Monatshefte f. Chemie* **38**, 319—330 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1918**, I, 1043.

⁵⁾ Georges Masson, *Bull. des Sc. pharm.* **25**, 65—72 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 40.

⁶⁾ Anton Stieger, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **86**, 270—282 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1913**, II, 1231.

⁷⁾ W. Alberda von Ekenstein u. S. S. Blanksmä, *Chem. Weekblad* **11**, 902 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 1265.

⁸⁾ G. Ciamician u. P. Silber, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **46**, 3894—3899 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 121.

⁹⁾ Max Bergmann u. Herbert Schotte, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **54**, 452 [1921].

Darstellung: C. S. Hudson und H. L. Sawyer¹⁾ haben eine Methode ausgearbeitet, wobei die Mannose ohne zuerst das Phenylhydrazon darzustellen, in großen Mengen in Krystallen sich gewinnen läßt. — 150 g gesiebtes Steinnußmehl werden langsam in Mengen von etwa 10 g zu 150 g 75proz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur gegeben unter jedesmaliger sorgfältiger Mischung, wobei die Temperatur nicht über 40° steigen darf. — Nachdem die Mischung unter gelegentlichem Rühren 3—6, höchstens 20 Stunden gestanden hat, wird sie mit Wasser auf 2 l verdünnt, wobei nur wenig Wärme entwickelt wird, und am Rückflußkühler 3 Stunden in gelindem Sieden erhalten, wobei fast alles in Lösung geht. — Durch vorherige Behandlung des Mehles mit 1proz. Natronlauge oder Kalilauge läßt sich die bei der Behandlung mit der konzentrierten Säure auftretende Dunkelfärbung und der gleichzeitig auftretende scharfe Geruch vermeiden; die Ausbeute an Mannose wird aber dadurch sehr verringert. — Das Hydrolysat wird nach dem Erkalten mit Calciumhydroxyd, besser mit Calciumcarbonat, neutralisiert, vom Niederschlag abgesaugt, und mit heißem Wasser gut nachgewaschen, mit 0,5% Essigsäure versetzt, dann mit etwa 3 g Tierkohle, oder besser einem der Pflanzenkohlenpräparate „Eponit“ oder „Norit“ und folgendem Zusatz eines kleinen Überschusses von Bleiessig entfärbt, nach Abfiltrieren des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff behandelt, dann das Filtrat nochmals mit 3 g Entfärbungskohle erwärmt. — Die nochmals filtrierte Lösung wird nun unter vermindertem Druck zum dünnen Sirup eingeeengt und nach Abkühlen mit 500 ccm 95proz. Alkohol versetzt. — Nach dem Filtrieren wird wieder mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat unter stark vermindertem Druck zu möglichst dickem Sirup eingeeengt, der aber nach Zusatz eines gleichen Volumens Eisessig beim Erwärmen noch beweglich sein muß. — Nach Abkühlen fügt man einige Mannosekrystalle hinzu und läßt unter gelegentlichem Rühren und Zusatz des gleichen Volumens Eisessig in Anteilen von je 25 ccm in dem Maße, wie die Krystallisation fortschreitet, auskrystallisieren. — Das Rohprodukt wird nochmals in ähnlicher Weise aus Wasser unter Zusatz von Eisessig oder aus 95proz. Alkohol zur Krystallisation gebracht — Die Ausbeute beträgt 52—60 g.

Bestimmung: Die Bestimmung in Rohrzuckermelassen haben Pellet und Müller²⁾ ausgearbeitet.

Physiologische Eigenschaften: Zeigt auch nach wiederholter Reinigung nach dem süßen einen deutlich bitteren Geschmack³⁾. Kann als Nährstoff für *Oidium lactis* dienen⁴⁾. Dient als C-Quelle für *Aspergillus niger* bei der Stärkebildung⁵⁾. Ist ein unwirksamer Stoff bezüglich der Bildung von harnstoffspaltendem Ferment durch Bakterien⁶⁾.

Ist von den Hexosen am wenigsten wirksam auf die Milchsäurebildung im Blute⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die üblichen Verfahren zur Untersuchung und die Reinheitskriterien⁸⁾. Löslichkeit bei 20—25°: In 100 g 50proz. Pyridin 78,70 g, in 100 g reinem Pyridin 29,90 g⁹⁾.

Die durch Reduktion des Mannonsäurelactons mit Na-Amalgam gewonnene Mannose zeigte den Schmelzpunkt 132°. Farblose Krystalle aus Alkohol. Zeigt Mutarotation; $[\alpha]_D = +14^\circ$, Enddrehung $[\alpha]_D = -14^\circ$ ¹⁰⁾.

¹⁾ C. S. Hudson u. H. L. Sawyer, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 470—478 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 184.

²⁾ H. Pellet u. Ch. Müller, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **35**, 116 [1917]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 193.

³⁾ C. S. Hudson u. H. L. Sawyer, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 470 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 184.

⁴⁾ Beijerinck, Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**, 1089—1097 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 761.

⁵⁾ Friedrich Boas, Biochem. Zeitschr. **86**, 110—124 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 848.

⁶⁾ Martin Jacoby, Biochem. Zeitschr. **79**, 35—50 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 793.

⁷⁾ W. Griesbach u. S. Oppenheimer, Biochem. Zeitschr. **55**, 323—334 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1603.

⁸⁾ Carl Pfanstiehl u. Robert S. Black, Journ. of industr. a. engin. chem. **13**, 685—687 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1030.

⁹⁾ William M. Dehn, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1399—1404 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 49.

¹⁰⁾ W. Alberda van Ekenstein u. S. S. Blanksma, Chem. Weekblad **11**, 902 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1265.

Das Drehungsvermögen der beiden Formen der Mannose zeigt folgende Zusammenstellung:

Spezif. Drehung in Wasser:	α -Form	Gleichgewicht	β -Form	Molekulare Dreh.-Differenz berechnet
	+34	+14,6	-17	+9180 ¹⁾

Spez. Gewicht bei 20° : 1,539. — Die aus Essigsäure ausgeschiedenen Krystalle sind die β -Form²⁾. — Die Verfolgung der Mutarotation bei Temperaturen von 0–45° erwies diese als Reaktion erster Ordnung, die für je 10° um das 2,5fache an Geschwindigkeit zunimmt. — Ihr Betrag ist in wässriger Lösung unterhalb etwa 10% Zucker von der Konzentration unabhängig, nimmt dann aber mit wachsender Zuckerkonzentration bis zu einem Maximum zu, fällt dann wieder ab. — Salzsäure beschleunigt diese Umwandlung innerhalb $\frac{1}{10}n - \frac{1}{1000}n$ -Konzentration im Verhältnis zur Acidität. Ammoniak wirkt wie auch bei anderen Zuckern noch stärker katalysierend. — Die Mutarotation ist auch hier wahrscheinlich durch eine Gleichgewichtsreaktion α -Mannose $\rightleftharpoons$ β -Mannose veranlaßt²⁾.

Durch Zugabe von Ammoniummolibdat sinkt das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ von +14° auf -20°³⁾. Scheidet kein o-Tolylhydrazon ab⁴⁾. Reagiert mit Diphenylmethandimethyldihydrazin⁵⁾.

Entwickelt mit KCN und Ba(CN)₂ sofort reichlich NH₃ unter Bildung von Mannosecarbonsäure⁶⁾. Gibt in 1 und 0,1proz. Lösung mit Orcin positive Farbenreaktion⁷⁾. Ist gegen wässrige ClO₂ beständig⁸⁾.

Gärung: Wird bei einer Alkalinität von p_H = 8 um 30% langsamer vergoren als Glucose und Fructose⁹⁾. Bei der Vergärung haben Aldehyde sehr großen aktivierenden Einfluß¹⁰⁾. Wird von der Hefeart *Debaryomyces Matruhotti* schwach vergoren¹¹⁾. Eine Hefe aus Apulien¹²⁾ vergärt Mannose sehr gut. In reinen Mannoselösungen war der Erfolg ebenfalls sehr gut, die Ausbeute an Alkohol war bei Lösungen von 3–12% Mannosegehalt 1,75–6,85%. Neben Zucker ist als Nährmaterial nur wenig Ammoniumphosphat erforderlich.

Über die Vergärung von Mannose in Gegenwart von Calciumsulfid¹³⁾. Versuche über die Phosphatgärung von Glucose-Mannose, Glucose-Mannose-Maltose¹⁴⁾. In 0,2proz. Mannoselösung bildete sich nach 4 Tagen eine starke Bakterienvegetation. Hefe ernährt sich ebenfalls von Mannose, wenn sie als einzige C-Quelle in der Nährlösung vorhanden ist¹⁵⁾. Wird durch

¹⁾ C. S. Hudson u. E. Yanovsky, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1013–1038 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 601.

²⁾ C. S. Hudson u. H. L. Sawyer, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 470 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 184.

³⁾ G. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **172**, 1363 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 821.

⁴⁾ A. K. van der Haar, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**, 108–110 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 706.

⁵⁾ J. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 42–43 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 376.

⁶⁾ E. Rupp u. A. Hölzle, Archiv d. Pharmazie **251**, 553 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 526; Archiv d. Pharmazie **253**, 404–415 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 328.

⁷⁾ C. Neuberg u. J. A. Mandel, Zeitschr. d. Vereins Deutsch. Zuckerind. **1916**, 4–8; Chem. Centralbl. **1916**, I, 439.

⁸⁾ Erich Schmidt u. Erich Graumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1860 bis 1873 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1473.

⁹⁾ H. v. Euler u. O. Svanberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **105**, 187–239 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 684.

¹⁰⁾ Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **88**, 145–204 [1918]; Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. Wiss. Berlin **1918**, 588–608; Chem. Centralbl. **1918**, II, 388.

¹¹⁾ Grigoraki u. Peju, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **85**, 459–462 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1037.

¹²⁾ Giuseppe Mezzadrolì, Staz. sperim. agrar. ital. **51**, 306–311 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 506.

¹³⁾ Carl Neuberg, Julius Hirsch u. Elsa Reinfurth, Biochem. Zeitschr. **105**, 307 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 285.

¹⁴⁾ Hans v. Euler u. Olof Svanberg, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 3, 28 S. [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1060.

¹⁵⁾ Th. Bokorny, Allgem. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **56**, 1645–1647 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 895.

Lactobacillus pentoaceticus langsamer und weniger vollständig als Glucose und Galaktose vergoren¹⁾. *Drusestreptokokkus* spaltet Mannose unter Bildung von Säure²⁾.

Durch *Bacillus phenologenes* in Peptonwasser werden mit Mannose Säuren gebildet³⁾. *Bacterium acetaethylicum* bildet aus 2proz. Mannoselösung unter Zusatz von 1% Pepton und 2% CaCO_3 zur Bindung entstehender Ameisensäure 6—7% Aceton und 22—23% Alkohole⁴⁾.

Derivate: β -Mannosepentaacetat (β -Pentaacetylmannose) $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_5$ ⁵⁾. 10 g krystallisierte Mannose werden bei 0° mit einem Gemisch von 67 g trockenem Pyridin und 50 g Essigsäureanhydrid übergossen, einige Stunden bei 0° geschüttelt, dann 2 Tage im Eissschrank aufbewahrt. Die Lösung wird dann in 250 ccm Eiswasser gegossen. Das krystallinisch erstarrte Öl wird dreimal aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 62% der Theorie. Krystallisiert aus Alkohol in kurzen derben, aus Ligroin in länglichen flachen Formen. Schmilzt nach geringem Sintern bei 117,5. $[\alpha]_D^{20} = -24,8^\circ$ (in Chloroform, 0,2877 g Substanz, Gesamtgewicht 3,0167 g, Spez. Gewicht 1,466, $\alpha = -3,47^\circ$, 1-dm-Rohr). Leicht löslich in Chloroform, Essigäther, Aceton, Benzol und heißem Alkohol, ziemlich schwer in heißem Ligroin und Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser und fast gar nicht in kaltem Ligroin. Reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen stark. Entsteht bei der Acetylierung von β -Mannose mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid bei 0°. — Schmelzpunkt 117—118 (korr.); $[\alpha]_D^{20} = -25,3^\circ$ (2,1073 g Substanz in 25 ccm Chloroform)⁶⁾.

α -Mannosepentaacetat (α -Pentaacetylmannose)⁶⁾. Bildet sich aus der β -Form (20 g) durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (30 ccm) in Gegenwart von Zinkchlorid (1 g). — Krystalle aus Wasser, Schmelzp. 64° (korr.); $[\alpha]_D^{20} = +54,9^\circ$ (0,9197 g in 25 ccm Chloroform).

Pentabenzoyl-mannose⁷⁾ $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_5$. 4 g Mannose werden bei 0° mit einer Mischung von 60 ccm trockenem Chloroform, 18,7 g Benzoylchlorid (6 Mol.) und 20 g trockenem Chinolin übergossen und auf der Maschine bis zur Lösung geschüttelt. Nach weiterem 24stündigem Stehen wird das Chinolin durch Schwefelsäure entfernt, mit Wasser gewaschen und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird in heißem Alkohol gelöst, woraus dann lange Nadeln sich ausscheiden. Ausbeute 14 g. Schmilzt bei 161—161,5° (korr.) nach geringem Sintern. $[\alpha]_D^{20} = -80,44$ (in Chloroform, 0,2824 g Substanz, Gesamtgewicht 3,165 g, Spez. Gewicht 1,462, $\alpha = -10,49^\circ$, 1-dm-Rohr). Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigäther, schwerer in Äther, ziemlich schwer in Alkohol, sehr wenig in Ligroin und Wasser.

Pentacinnamoyl-mannose⁷⁾ $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6(\text{C}_9\text{H}_7\text{O})_5$. 1 Mol. Mannose werden mit 5,75 Mol. Zimtsäurechlorid, Chinolin in Chloroformlösung übergossen und 8 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach 2tägigem Stehen wird das Chinolin mit Schwefelsäure entfernt, die mit Wasser ausgewaschene Chloroformschicht in das achtfache Volumen Methylalkohol gegossen. Die amorphe Masse wird aus wenig Benzol umkrystallisiert. Die ausgeschiedenen Krystalle enthalten 1 Mol. Benzol. Sehr feine pilz-mycelartige Nadeln. Die benzolhaltige krystallisierte Substanz schmilzt gegen 108—112° nach Sintern ab 100°. Das Benzol entweicht bei 78° unter 12—13 mm Druck langsam. $[\alpha]_D^{20} = -99,9^\circ$ (in Benzol, 0,2054 g benzolhaltige Substanz, Gesamtgewicht 2,0593 g, spez. Gewicht 0,8991; $\alpha = -8,19^\circ$, 1-dm-Rohr). Sie ist leicht löslich in Chloroform, Aceton und warmem Benzol, ziemlich schwer in Äther, noch schwerer in Alkohol und fast gar nicht in Wasser.

d-Mannose-p-Tolylhydrazon. Sehr wenig löslich in Alkohol und Wasser; Kryställchen aus Alkohol; die Löslichkeit entspricht der des l-Arabinosetolylhydrazons, ist aber geringer. Schmelzpunkt 190—191°; schwach rechtsdrehend⁸⁾.

¹⁾ W. H. Peterson u. E. B. Fred, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 273 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 670.

²⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **76**, 111—117 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

³⁾ Albert Berthelot, Annales de l'Inst. Pasteur **32**, 17—36 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 130.

⁴⁾ John H. Northrop, Lauren H. Ashe u. R. R. Morgan, Journ. of industr. a. engin. chem. **11**, 723—727 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 718.

⁵⁾ Emil Fischer u. Rudolf Oetker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 4029—4040 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 346.

⁶⁾ C. S. Hudson u. J. K. Dale, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 1280—1282 [1915].

⁷⁾ Emil Fischer u. Rudolf Oetker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 4029—4040 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 346.

⁸⁾ A. W. van der Haar, Rec. trav. chim. Pays-Bas **36**, 346—351 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 602.

d-Mannose-m-tolyldiazon¹⁾. Amorph.

Cyklohexylhydrazon der Mannose²⁾. Aus der wässrigen Lösung der Mannose mit Cyklohexylhydrazin bei Zimmertemperatur. Farblose Nadeln, Schmelzpunkt 143°, $[\alpha]_D = +2,65^\circ$ (0,5273 g in 10 ccm Wasser).

d-Gulose (Bd. II, S. 346; Bd. VIII, S. 175).

Derivate: d-Gulosephenylosazon³⁾. Schmelzpunkt 168°; Zersetzungspunkt 180°. 0,1 g in 5 ccm eines Gemisches aus Alkohol und Pyridin gelöst, zeigt frisch nach dem Auflösen $[\alpha]_D = +0,07^\circ$; nach 18—24 Stunden $+0,5^\circ$.

d-Galaktose (Bd. II, S. 349; Bd. VIII, S. 176).

Vorkommen: Erhalten aus *Iridaea laminarioides*⁴⁾.

Bildung: Bei der Hydrolyse des Pektins⁵⁾. Bei der Hydrolyse des Galaktans. — 57 g Galaktan ergaben bei der Hydrolyse mit 2,5proz. H_2SO_4 bei 105—110° 35 g Galaktose⁶⁾. Bildet sich bei der Hydrolyse von Hemicellulosen aus Wurzeln verschiedener Pflanzen⁷⁾. Ein nach Schulze und Pfenninger⁸⁾ erhaltenes Phosphatid aus Hafermehl enthielt im Filtrat der Phosphorwolframsäurefällung des Hydrolysats 10,78% Galaktose⁹⁾. Bei der Hydrolyse der Saponine der Fruchtkerne von *Pseudophoenix vinifera* Beccari 1,5%¹⁰⁾. Bei der Hydrolyse der Schleimstoffe von *Laminaria flexicaulis* mit 5proz. HCl erhält man zwei Zucker, die nach ihren Osazonen als Glucose und Galaktose angesprochen werden können¹¹⁾. Galaktose ist ein Spaltungsprodukt bei der Hydrolyse des in *Cetraria islandica* vorkommenden Galaktan¹²⁾. Bei der Hydrolyse des Solanins aus *Solanum sodomaeum*¹³⁾. Bei der Hydrolyse des Digitonins entsteht d-Galaktose neben anderem Zucker¹⁴⁾. Klason¹⁵⁾ bestimmte in den Sulfitlaugen, nach Entfernung des lignosulfonsauren Calciums mit α -Naphthylaminsulfat den Gehalt an Galaktose als Schleimsäure zu 1,3%.

Darstellung: Die Lösung von 1500 g Lactose in 3750 ccm heißem Wasser, das 75 g konzentrierte Schwefelsäure enthält, wird 2 Stunden in gelindem Sieden erhalten, heiß mit einem dünnen Brei von Bariumcarbonat neutralisiert (Kongopapier), nach Stehen über Nacht durch eine dünne Schicht aktiver Kohle abgesaugt, unter vermindertem Druck bis zum Gewicht von 1650 g (Brechungsindex 1,5120—1,5125) konzentriert, bei 60—70° mit 250 ccm Alkohol unter

¹⁾ A. W. van der Haar, Rec. trav. chim. Pays-Bas **39**, 191—193 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 831.

²⁾ N. Kishner, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft **46**, 1409 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 1111.

³⁾ P. A. Levene u. F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **20**, 429—431 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 122.

⁴⁾ D. R. Hoagland u. L. L. Lieb, Journ. of Biolog. Chem. **23**, 287—297 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 299.

⁵⁾ Th. v. Fellenberg, Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hygiene **5**, 225—256 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 942.

⁶⁾ A. W. Schorger u. D. F. Smith, Journ. of industr. a. engin. chem. **8**, 494—499 [1916]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 554.

⁷⁾ Anton Stieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **86**, 270—282 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1231.

⁸⁾ Schulze u. Pfenninger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **71**, 174 [1910].

⁹⁾ Georg Trier, Zeitschr. f. physiol. Chemie **86**, 153—173 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 694.

¹⁰⁾ A. W. van der Haar, Rec. trav. chim. Pays-Bas **40**, 542—552 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1432.

¹¹⁾ Z. Gruzewska, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **173**, 52—54 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 48.

¹²⁾ O. Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **94**, 227—270 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 779—781.

¹³⁾ Giuseppe Oddo u. Marcello Cesaris, Gazz. chim. ital. **44**, I, 690 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1156.

¹⁴⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 1613—1639 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1036.

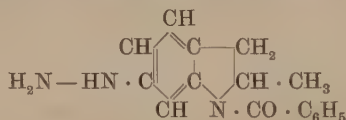
¹⁵⁾ Peter Klason, Svensk Papper-Tidning Nr. 14; Papierfabrikant **15**, 641—644 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 894.

starkem Schütteln gemischt, in einen Becher gebracht und portionsweise unter Erwärmen mit 500 ccm Methylalkohol nachgewaschen, das Ganze gut gemischt, nach Impfung mit reinen Galaktosekrystallen der Krystallisation überlassen. Die in ca. 4 Tagen abgeschiedene Rohgalaktose (ca 27% der benutzten Lactose) wird zu 25% in Wasser gelöst, mit einigen Kubikzentimetern Essigsäure versetzt, unter vermindertem Druck auf etwa 75% konzentriert und bei 60—70° mit Alkohol versetzt, wobei die Masse fast unmittelbar erstarrt. Ausbeute 82—83% des Rohzuckers¹⁾.

Um Galaktose herzustellen, wird das Holz der amerikanischen Lärchentanne in einer Diffusionsbatterie nach dem Gegenstromprinzip mit einer Säurelösung behandelt, welche $\frac{1}{4}$ bis $2\frac{1}{2}\%$ des Holzgewichtes an Säure enthält. Das Holz wird dabei schon vor der Einfüllung in die Diffusionssäure auf die Temperatur erhitzt, bei welcher es mit der Säurelösung behandelt werden soll. Will man die Galaktose als solche gewinnen, so verwendet man Schwefelsäure zur Hydrolyse, entfernt diese durch Kalk und konzentriert die Lösung²⁾.

Darstellung aus Milhzucker mit stark verdünnter Schwefelsäure bei 106—107°, durch Vergärung der gleichzeitig entstandenen Glucose mit Oberhefe³⁾.

Nachweis: d-Galaktose gibt mit o-Tolyldhydrazin ein krystallisiertes Hydrazon, dagegen scheiden d-Arabinose, l-Xylose, Rhamnose, d-Glucose und d-Mannose kein Hydrazon ab. — Das o-Tolyldhydrazon der Galaktose⁴⁾ $C_{13}H_{20}O_5N_2$ wird erhalten durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen einer Lösung von 1 Teil d-Galaktose in 1 Teil Wasser mit 1 Teil o-Tolyldhydrazin in 20 Teilen absolutem Alkohol. — Das Hydrazon bildet Nadeln aus Alkohol, die bei 176° schmelzen. — Es ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leichter in heißem Alkohol, und heißem Wasser, leicht löslich in Pyridin. Noch besser eignet sich zum Nachweis und Identifizierung das m-Tolyldhydrazon (siehe Derivate). — Nach J. v. Braun⁵⁾ eignet sich zur Identifizierung der d-Galaktose das Benzoyldihydromethylketolhydrazin.



Die salzsaure Lösung des Hydrazins scheidet in Gegenwart von Natriumacetat gar nichts ab, wenn man sie mit Glucose, Fructose, Mannose, Arabinose oder Xylose versetzt. Mit Galaktose dagegen beginnt in konzentrierten Lösungen nach $\frac{1}{2}$ Stunde, in verdünnten Lösungen nach 1—2 Stunden eine Trübung, die allmählich zur Abscheidung einer schönen farblosen Krystallmasse führt, deren Menge beim Stehen über Nacht auf 80% der Theorie steigt.

Die Verbindung ist in Alkohol auch in der Wärme kaum löslich, löst sich etwas in heißem Alkohol, spielend leicht in Pyridin und schmilzt bei 181° unter Aufschäumen. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_{22}H_{27}O_6N_3$ und enthält 9,79% Stickstoff.

J. v. Braun⁶⁾ gibt die Beschreibung der Darstellung des Hydrazins an.

Bestimmung: Das Verfahren von Willstätter und Schudel⁷⁾ ist nicht nur für Glucose, sondern auch für Galaktose brauchbar gefunden⁸⁾. Es ist wesentlich, die Reagenzien in der Reihenfolge Zucker, Jod, Alkali zu vermischen. 3—5 Minuten genügen, um die Reaktion zu vollenden.

Verfahren von van der Haar⁹⁾. Zur Bestimmung freier Galaktose wird eine Menge, die 25, 50 oder 100 mg der Galaktose entspricht, mit 60 ccm Salpetersäure (spez. Gewicht 1,15) in Bechergläsern von 12 cm Höhe und 6 cm Durchmesser im siedenden Wasserbade unter

¹⁾ E. P. Clark, Journ. of Biolog. Chem. **47**, 1 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 465.

²⁾ S. F. Acree, Engl. Pat. 160 776 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 199.

³⁾ Emil Bourquelot, Ann. chim. [9] **4**, 310—379 [1915]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 99.

⁴⁾ A. W. van der Haar, Rec. des trav. chim. des Pays-Bas **37**, 108 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 706.

⁵⁾ J. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 1266 [1916];

⁶⁾ J. v. Braun, A. Grabowski u. M. Ravicz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 3181 [1913]. — J. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 492 [1914].

⁷⁾ Julian Levert Baker u. H. F. Everard Hulton, Biochem. Journ. **14**, 754—756 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 536.

⁸⁾ Willstätter u. Schudel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 780 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 407.

⁹⁾ A. W. van der Haar, Chem. Weekblad **13**, 1204—1213 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 281; Biochem. Zeitschr. **81**, 263 [1917].

öfterem Umschütteln erhitzt, bis das Gewicht etwa 20 g abgenommen hat. Nach Zusatz von 20 g Wasser und 500 mg reiner, trockener Schleimsäure läßt man unverschlossen 48 Stunden bei 15° stehen unter zeitweisem Umschwenken. Man filtriert durch einen mit Asbest versetzten Goochtiigel und wäscht 4 mal mit 5 ccm einer bei 15° gesättigten Schleimsäurelösung, darauf mit 5 ccm Wasser nach, trocknet im Wasserdampftrockenschrank und wägt. Nach Abzug der zugesetzten 500 mg findet man aus dem Gewicht der gebildeten Schleimsäure mit Hilfe der folgenden Tabelle die ursprüngliche Menge Galaktose.

Schleim- säure mg	Galaktose mg	Schleim- säure mg	Galaktose mg	Schleim- säure mg	Galaktose mg	Schleim- säure mg	Galaktose mg	Schleim- säure mg	Galaktose mg
—4	0	149,6	210	303	410	462	610	623	810
+0,8	10	157,2	220	310	420	469	620	631	820
5,6	20	164,8	230	317	430	476	630	639	830
10,4	30	172,4	240	324	440	483	640	647	840
15,2	40	180	250	331	450	490	650	655	850
20	50	187	260	338	460	497	660	663	860
27	60	194	270	345	470	504	670	671	870
34	70	201	280	352	480	511	680	679	880
41	80	208	290	359	490	518	690	688	890
48	90	215	300	366	500	525	700	695	900
55	100	223,1	310	374,9	510	534	710	703,5	910
64	110	231,2	320	383,8	520	543	720	712	920
73	120	239,3	330	392,7	530	552	730	720,5	930
82	130	247,4	340	401,6	540	561	740	729	940
91	140	255,5	350	410,5	550	570	750	737,5	950
100	150	263,6	360	419,4	560	579	760	746	960
108,4	160	271,7	370	428,3	570	588	770	754,5	970
116,8	170	279,8	380	437,2	580	597	780	763	980
126,2	180	287,9	390	446,1	590	606	790	771,5	990
133,6	190	296	400	455,0	600	615	800	780	1000
142	200								

Will man die als Glucosid oder als Polysaccharid gebundene Galaktosemenge ermitteln, so werden 1 g, $\frac{1}{2}$ g oder $\frac{1}{4}$ g Glucosid oder Polysaccharid mit etwa 25 ccm 2—5 proz. Schwefelsäure hydrolysiert. Scheidet sich dabei ein unlösliches Spaltungsprodukt ab, so wird dieses nach 24 stündigem Stehen abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. — Das Filtrat und die Waschwässer werden nach dem Abstumpfen der Säure mit Natronlauge bis zur schwachsauren Reaktion zum größten Teil verdampft. Der Rückstand wird schwach alkalisch gemacht mit Natronlauge und nach evtl. Filtration auf 30 ccm aufgefüllt und unter Zusatz von 30 ccm 50 proz. Salpetersäure und im Falle, daß neben Galaktose andere Monosen vorhanden sind, von so viel Rohrzucker, als den inzwischen bestimmten Nichtzuckern entspricht, im siedenden Wasserbade in einem Becherglase von 12 cm Höhe und 6 cm Durchmesser unter Umschwenken erwärmt, bis der Gewichtsverlust etwa 20 g beträgt, und dann abgekühlt. — Die weitere Bearbeitung geschieht wie bei der Bestimmung von Galaktose allein. — Die Berechnung geschieht nach folgender Tabelle, wobei die Werte von Galaktose, aufgefüllt mit Rohrzucker, zu 1000 mg angegeben werden. (Tabelle s. nächste Seite.)

Physiologische Eigenschaften: Galaktose wird von *Micrococcus spumaeformis* assimiliert¹⁾. Ist ein hochwirksamer Stoff bezüglich der Bildung von Harnstoff spaltendem Ferment durch Bakterien²⁾. Durch den neuen Pilz (Gattung *Oospora*, Stamm der *Solidae* von Guéguen) aus dem Sputum eines Lungenkranken isoliert, wird nicht gespalten³⁾. Der Aufbau der durch die Schimmelpilze (*Aspergillus*- und *Penicillium*arten) in geeigneten Nährlösungen (sterilisierte Zuckerlösungen mit NH_4 -Salzen der Mineralsäuren, 0,2% MgSO_4 und K_2HPO_4) gebildeten Pilzstärke erfolgte bisher aus Galaktose nicht⁴⁾. Beim Stehen von Milchdrüsenextrakt

¹⁾ Henri Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **160**, 151—152 [1915].

²⁾ Martin Jacoby, Biochem. Zeitschr. **79**, 35—50 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 793.

³⁾ A. Sartory, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **84**, 93—141 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1478.

⁴⁾ Friedrich Boas, Biochem. Zeitschr. **78**, 308—312 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 523.

entsteht d-Glucose; diese kann in Fructose verwandelt werden, aus der durch eine weitere Stereokinase Galaktose entstehen und sich alsbald mit noch vorhandener oder aus d-Fructose zurückgebildeter d-Glucose durch Wirkung einer Galaktosidoglucose zu Milhzucker vereinigen

Schleim- säure mg	Galaktose mg	Schleim- säure mg	Galaktose mg	Schleim- säure mg	Galaktose mg	Schleim- säure mg	Galaktose mg	Schleim- säure mg	Galaktose mg
-4	0	139,4	210	292,2	410	447	610	609	810
+2,4	10	145,8	220	300,4	420	454	620	618	820
8,8	20	152,2	230	308,6	430	461	630	627	830
15,2	30	158,6	240	316,8	440	468	640	636	840
21,6	40	165	250	325	450	475	650	645	850
28	50	173	260	332	460	483	660	654	860
34,9	60	181	270	339	470	491	670	663	870
41,8	70	189	280	346	480	499	680	672	880
48,7	80	197	290	353	490	507	690	681	890
55,6	90	205	300	360	500	515	700	690	900
62,5	100	212	310	368	510	523	710	699	910
70	110	219	320	376	520	531	720	708	920
77,5	120	226	330	384	530	539	730	717	930
85	130	233	340	392	540	547	740	726	940
92,5	140	240	350	400	550	555	750	735	950
100	150	248,8	360	408	560	564	760	744	960
106,6	160	257,6	370	416	570	573	770	753	970
113,2	170	266,4	380	424	580	582	780	762	980
119,8	180	275,2	390	432	590	591	790	771	990
126,4	190	284	400	440	600	600	800	780	1000
133	200								

kann¹⁾. Wird von Rohrzuckerimmunserum unter Zunahme der Rechtsdrehung angegriffen²⁾. Wird Galaktose Hunden injiziert, so enthält das entstehende Immunserum auch Invertin neben vermehrter Amylase, wandelt Glucose in Fructose um und führt diese in das Disaccharid über²⁾. In dem Blutserum sind nach intravenöser Einspritzung von Rohrzucker Fermente („Stereokinasen“) vorhanden, die die Bildung von d-Galaktose und Lactose aus Rohrzucker, d-Glucose und d-Fructose bewirken. Außer dieser Stereokinase muß in dem Rohrzuckerserum noch ein Ferment („Galaktosidoglucose der „Lactase“) vorhanden sein, das d-Galaktose und d-Glucose zur Lactose kuppelt. In den Fällen, wo nach der intravenösen Rohrzuckereinspritzung Invertin und Stereokinase im Blute erscheinen, wurden im Harn neben Rohrzucker und Fructose, Galaktose und Lactose nachgewiesen³⁾. Das normale Kaninchenblutserum, das mit Glucose, Fructose und Galaktose vermischt wurde, veränderte diese Monosaccharide nicht. Ebenso trat keine Änderung ein, wenn den Tieren Glucose, Fructose und Galaktose injiziert wurde und das Verhalten des aus diesem Blute gewonnenen Serums gegenüber den drei Monosacchariden untersucht wurde⁴⁾. Ist auf die Bildung der Milchsäure im Blute weniger wirksam wie d-Glucose, doch wirksamer wie d-Fructose und d-Mannose⁵⁾. Bei Kaninchen liegt die Toleranzgrenze für Galaktose schon bei 1 g; beim Menschen nicht bei 40 g, sondern niedriger, wahrscheinlich bei 15 g. Während der Menstruation ist die Toleranz gegen Galaktose erhöht. Die Hormone der Ovarien stehen in Beziehung zum Zuckerstoffwechsel⁶⁾. Kann im Stoffwechsel nervöser Zentralorgane (isolierte Froschrückenmarke) verwertet werden. Im Ruhestoffwechsel kann Galaktose erheblich mehr verwertet werden wie Fruchtzucker, Traubenzucker und Milhzucker, wahrscheinlich wegen ihrer Bedeutung für den Aufbau der Bestandteile des Zentralnervensystems. Der Umsatz im

¹⁾ F. Röhmann, Biochem. Zeitschr. **93**, 237—252 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 671.

²⁾ T. Kumagai, Biochem. Zeitschr. **57**, 380—413 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 161—162.

³⁾ F. Röhmann, Biochem. Zeitschr. **72**, 26—100 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 256—258.

⁴⁾ Emil Abderhalden u. E. Bassani, Zeitschr. f. physiol. Chemie **90**, 369—387 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2114.

⁵⁾ W. Griesbach u. S. Oppenheimer, Biochem. Zeitschr. **55**, 323—334 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1603.

⁶⁾ Ernst Hoffmann, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **16**, 337—364 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1279.

Reizstoffwechsel ist fast doppelt so hoch, doch kleiner wie bei Traubenzucker¹⁾. Die im Ruhestoffwechsel des isolierten Froschrückenmarkes am stärksten umgesetzte Galaktose bewirkt auch die größte Fettersparnis; im Reizstoffwechsel ist ihre Verwertbarkeit und ihre fettsparende Wirkung relativ geringer²⁾.

Nach Anlegung der Eckschen Fistel an Hunde ist die Verwertung der Galaktose bei Gaben in wässriger Lösung und auf nüchternen Magen bis 79% herabgesetzt. Die Leber hat also für die Verwertung dieser Zuckerart eine Sonderstellung, da sie die Umprägung in Glykogen in höherem Maße besitzt als andere Gewebe. Eine Galaktosurie stellt somit eine mehr oder minder große Ausschaltung des Leberparenchyms dar und ist ein Maßstab für die Wirksamkeit der Portalblutablenkung. Der Blutzuckergehalt der Eckhunde bei alimentärer Galaktosurie ist erhöht³⁾. Wird weder durch das isolierte Herbivorenherz (Kaninchen) noch durch das Carnivorenherz (Katze) angegriffen⁴⁾.

Die Ausscheidung der Galaktose nach Verfütterung oder subcutaner Zufuhr wird bei Katzen weder durch halbseitige noch durch doppelseitige Thyreoparathyreoidektomie in auffälliger und unzweideutiger Weise beeinflusst⁵⁾. Die Assimilationsfähigkeit des jungen Kindes für Galaktose ist weder größer noch geringer als bei Erwachsenen. Pathologische Erhöhungen der Ausscheidung konnten fast immer auf Erkrankung des Verdauungsapparates, meist mit Leberschädigung, zurückgeführt werden⁶⁾.

Die von O. Bailly⁷⁾ für den Fall der Einwirkung des Emulsins auf die Lösungen der Glucose in verschieden verdünntem Methylalkohol aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleiteten Formeln wird auf die untersuchte Einwirkung des Emulsins auf die Lösungen der Galaktose in Propylalkohol von verschiedenem Gehalt an Wasser angewendet. Berechnet man die Gleichgewichtskonstante mittels der mit 35proz. Propylalkohol erhaltenen Versuchsergebnisse, so ergeben sich für alle verdünnten Alkohole zu kleine, für die konzentrierten Propylalkohole dagegen viel zu große Werte. Daraus wird geschlossen, daß in den Lösungen der Galaktose in 35proz. und stärkerem Propylalkohol das Gleichgewicht nicht erreicht worden ist, und daß dazu viele Monate, vielleicht Jahre, erforderlich sind⁸⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die üblichen Verfahren zur Untersuchung und die Reinheitskriterien⁹⁾.

Löslichkeit bei 20—25°: In 100 g Wasser 68,30 g, in 100 g 50proz. Pyridin 6,83 g, in reinem Pyridin 5,45 g¹⁰⁾. Das Drehungsvermögen wird durch Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Allylalkohol sowie von Glykol erniedrigt¹¹⁾. Drehungsvermögen der Galaktose in 10proz. Propylalkohol = + 79° 66' (0,2615 g in 25 cm); in 20proz. Propylalkohol = + 76° 137' ($p = 0,2490$), in 30proz. Propylalkohol = + 74° 044' ($p = 0,2476$); in 40proz. Propylalkohol = + 71° 56' ($p = 0,2329$), in 50proz. Propylalkohol = + 68° 97' ($p = 0,2084$), in 60proz. = + 64° 96' ($p = 0,1781$)¹²⁾. — Durch Zugabe von Ammoniummolybdat fällt $[\alpha]_D$ von + 82,5 auf + 60°¹³⁾.

¹⁾ Elsa Hirschberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 248—254 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 293.

²⁾ Elsa Hirschberg u. Hans Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **105**, 1—19 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 446.

³⁾ Ludwig Draudt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **72**, 457—474 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1158.

⁴⁾ M. Camis, Arch. di Farmacol. sperim. **15**, 481—496 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1066.

⁵⁾ Soichiro Miura, Biochem. Zeitschr. **51**, 423—442 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 453.

⁶⁾ S. Meyer u. G. Stern, Archiv f. Kinderheilk. **68**, 241 [1920]. Ref.: Ber. ges. Physiol. **6**, 65 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 918.

⁷⁾ O. Bailly, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **165**, 248 [1917].

⁸⁾ Marc Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **172**, 1288—1291 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1434.

⁹⁾ Karl Pfanstiehl u. Robert S. Black, Journ. of industr. a. engin. chem. **13**, 685—687 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1030.

¹⁰⁾ William M. Dehn, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1399—1404; Chem. Centralbl. **1918**, I, 49.

¹¹⁾ Emil Bourquelot, Ann. chim. [9] **4**, 310—379 [1915]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 99.

¹²⁾ D. Foulkes, Journ. de Pharm. et de Chim. **14**, 364—366 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 493.

¹³⁾ G. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **172**, 1363 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 821.

Die Drehungen der α - und β -Formen der Galaktose zeigt folgende Zusammenstellung:

Spezif. Drehung in Wasser	α -Form +144,0	Gleichgewicht +80,5	β -Form +52	Molekulare Dreh.-Differenz berechnet +16 600 ¹⁾
------------------------------	--------------------------	------------------------	----------------------	--

Liefert bei der Behandlung mit 6 Mol. Natriumhydroxyd durch Oxydation mit Luft: Kohlensäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Spuren von Oxalsäure, dl-Glycerinsäure, l-Threonsäure- β , γ -lacton, wenig d-Erythronsäure- γ -lacton, d-Lyxonsäure- γ -lacton, wenig l-Xylonsäure- γ -lacton und etwas Zuckerharz²⁾. Liefert mit Fehlingscher Lösung Kohlensäure, Ameisensäure, sehr viel Glykolsäure, dl-Glycerinsäure, viel α -Talonsäure, weniger d-Galaktonsäure, Oxalsäure, d-Lyxonsäure, l-Threonsäure, ganz kleine Mengen d-Erythronsäure, anscheinend weder l-Gulonsäure noch l-Idonsäure. Mit Wasserstoffsuperoxyd liefert d-Galaktose Glykolsäure, Spuren von Oxalsäure, dl-Glycerinsäure, l-Threonsäure, d-Galaktonsäure, d-Talonsäure neben wenig d-Erythronsäure, d-Lyxonsäure und l-Xylonsäure²⁾. — Liefert in wässriger Lösung bei Gegenwart von $\frac{1}{10}$ Äquivalent Calciumhydroxyd bei 70°, abgesehen von den Saccharonsäuren, d-Talose in geringer Menge (l-Gulose und l-Idose gar nicht), l-Sorbose, d-Tagatose und d-Galtose²⁾. — Bei Gegenwart von $\frac{1}{20}$ Äquivalent Calciumoxyd bei gewöhnlicher Temperatur entsteht neben geringen Mengen von Saccharinsäuren und großen Mengen von Polysacchariden l-Sorbose, d-Tagatose und geringe Mengen von d-Talose. Mit Natriumcarbonat liefert d-Galaktose ein Aldoketosegemisch, in dem Galaktose fast der einzige Aldehydzucker ist. Mit Calciumacetat entstehen ausschließlich durch Polymerisation Di- und -Trisaccharide, welche dann auf Grund ihrer außerordentlich leichten Spaltung selbst durch verdünnte Essigsäure völlig glatt wieder in d-Galaktose zurückgeführt werden²⁾. Der Einfluß einer Reihe von Verbindungen auf die Geschwindigkeit der Zersetzung von d-Galaktose durch NaOH, die sich durch den Rückgang der Polarisation zu erkennen gibt, und wobei bei Verbindungen von saurem Charakter eine Absättigung des NaOH eintritt, wurde zum Nachweis des sauren Charakters und der Wertigkeit der Säure benützt³⁾. d-Galaktose geht bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure ($D = 1,2$) in d-Galaktonsäure über⁴⁾. Werden Lösungen von Galaktose im geschlossenen Rohr etwa 5—6 Stunden mit überschüssigem Brom auf 100° erhitzt, so erhält man 15—17% der Theorie an Schleimsäure⁵⁾. Ist gegen wässrige ClO_2 beständig⁶⁾. Gibt mit KCN und $\text{Ba}(\text{CN})_2$ Lösungen Galaktosecarbonsäure⁷⁾. Reagiert mit Diphenylmethandimethyldihydrazin⁸⁾.

Gibt in 1- und 0,1proz. Lösung mit Orcin positive Farbenreaktion⁹⁾.

Gärung: Wird auch in schwach alkalischer Lösung nur in sehr geringem Grade vergoren¹⁰⁾. Als normales Verhältnis der Vergärungsgeschwindigkeiten für Galaktose bei der benutzten Oberhefe SBII wurde bei 30°, in Gegenwart von 1% Phosphat, $p_H = 5$ der Quotient 1 : 50 ermittelt. Durch Vorbehandlung der Hefe mit Galaktoselösung ließ sich ein Quotient 1 : 6,5, bei einer Unterhefe ein solcher von 1 : 2,4 ermitteln. Wässriger Extrakt von Trockenhefe beschleunigt die Vergärung von Galaktose¹¹⁾. Über die Anpassung einer Hefe an Galaktose¹²⁾. Bei der Vergärung von d-Galaktose durch an Galaktose gewöhnte Hefen der Engel-

¹⁾ C. S. Hudson u. E. Yanovsky, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1013—1038 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 601.

²⁾ J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **403**, 204 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1494.

³⁾ H. J. Waterman, Chem. Weekblad **14**, 1126—1131 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 705.

⁴⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 456—472 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 1019.

⁵⁾ Felix Ehrlich, Chem.-Ztg. **41**, 197 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 855.

⁶⁾ Erich Schmidt u. Erich Graumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1860 bis 1873 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1473.

⁷⁾ E. Rupp u. A. Hölzle, Archiv d. Pharmazie **251**, 553 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 526; Archiv d. Pharmazie **253**, 404—415 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 328.

⁸⁾ J. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 42—43 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 376.

⁹⁾ C. Neuberg u. J. A. Mandel, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1916**, 4—8; Chem. Centralbl. **1916**, I, 439.

¹⁰⁾ H. v. Euler u. O. Svanberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **105**, 187—239 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 684.

¹¹⁾ H. v. Euler, J. Laurin u. A. Peterson, Biochem. Zeitschr. **114**, 277—291 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 741.

¹²⁾ Hans v. Euler u. Ingvar Laurin, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 28, 1—11 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 954 u. 741.

hardtischen Brauerei wurden nach dem Verfahren von Neuberg und Reinfurth bis 10,54% Acetaldehyd und 17,42% Glycerin erhalten. Dies beweist, daß auch der Abbau der Galaktose über die Brenztraubensäure führt¹⁾. Versuche über die Phosphatgärung von Glucose-Galaktose²⁾. Galaktose wird von *Micrococcus spumaeformis* vergoren³⁾. Wird von *Oospora radiata* schwach vergoren. — Wird von *Oospora liquefaciens*, *O. cycloidea* und *O. radiata* gut assimiliert⁴⁾. Die vier Stämme A, B, C und D des *Bacillus melolonthae* reagieren in Peptonwasser mit Galaktose sämtlich positiv (+)⁵⁾. Wird durch *Bacillus prodigiosus* bei der Bildung und Vergärung der Ameisensäure nicht angegriffen⁶⁾. Wird von der Hefeart *Debaryomyces Matruchothi* in keiner Weise angegriffen⁷⁾. Wird durch *Bacillus acetoaethylicus* unter Acetonbildung vergoren⁸⁾. *Bacterium acetoaethylicum* bildet aus 2proz. Galaktoselösung unter Zusatz von 1% Pepton und 2% CaCO_3 zur Bindung entstehender Ameisensäure, 4–5% Aceton und 22 bis 24% Alkohol⁹⁾. Die Symbioten der Säugetiere und Vögel bewirken die Umwandlung von Galaktose in geeigneten Nährmitteln, wobei u. a. Acetylmethylcarbinol $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, zuweilen auch Butylenglykol gebildet wird¹⁰⁾. *Bacillus phenologenes* in Peptonwasser bildet aus Galaktose Säuren¹¹⁾. *Drusestreptokokkusspaltet* Galaktose unter Bildung von Säure¹²⁾. Verhalten gegen pentosezerstörende Bakterien¹³⁾. — *Bact. mannitolpoeum*, *Bact. Gayoni* und *Bact. intermedium* zersetzen stark, *Bact. gracile* schwach Galaktose¹⁴⁾.

Derivate: d-Galaktose-d-amylyceraptal¹⁵⁾. Schmelzpunkt 123–124°. Krystalle aus Alkohol.

d-Galaktose-isoamylyceraptal¹⁵⁾. Schmelzpunkt 122–123°. Krystalle aus Alkohol.

Galaktosetetraacetat¹⁶⁾. Wird erhalten durch Versetzen einer Lösung von 25 g des dritten Galaktosepentaacetats in 25 ccm Essigsäureanhydrid mit 75 ccm einer mit Bromwasserstoffsäure gesättigten Eisessiglösung. Man läßt unter Eiskühlung 10 Minuten stehen. Durch Extraktion mit Chloroform resultiert ein Sirup. 15 g derselben in 150 ccm Methylalkohol werden mit 15 g trockenem, frischem Silbercarbonat bis zum Aufhören der Bromreaktion der Lösung geschüttelt. Der durch Einengen erhaltene Sirup krystallisiert nach einigen Wochen. Schmelzpunkt 71–73° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = -17,8^\circ$ (4,7 g in 100 ccm Chloroform, 2 dm-Rohr), $[\alpha]_D^{20} = -23,4^\circ$ (3,5 g in 100 ccm Benzol), $-11,0^\circ$ (4,1 g in 100 ccm Eisessig), $-6,2^\circ$ (4,4 g in 100 ccm Alkohol), $-12,9^\circ$ (4,4 g in 100 ccm Wasser). Die Verbindung besitzt Mutarotation in Chloroform von $-17,8^\circ$ bis $-1,9^\circ$, in Wasser von $-12,9^\circ$ bis $+21^\circ$. Aus der Mutarotation nach

¹⁾ M. Tomita, Biochem. Zeitschr. **121**, 164–166 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1206.

²⁾ Hans v. Euler u. Olof Svanberg, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 3, 28 S. [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1060.

³⁾ Henri Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **160**, 151–152 [1915].

⁴⁾ W. Robilioff-Preiber, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt. **46**, 390–426 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1052.

⁵⁾ A. Paillot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **163**, 531–534 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 260.

⁶⁾ Hartwig Franzen u. F. Egger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **90**, 311–354 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2010.

⁷⁾ Griogoraki u. Peju, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **85**, 459–462 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1037.

⁸⁾ John H. Northrop, Lauren H. Ashe u. James K. Senior, Journ. of Biolog. Chem. **39**, 1 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 695.

⁹⁾ John H. Northrop, Lauren H. Ashe u. R. R. Morgan, Journ. industr. a. engin. chem. **11**, 723–727 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 718.

¹⁰⁾ Paul Portier u. Henri Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **167**, 94–96 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 834.

¹¹⁾ Albert Berthelot, Annales de l'Inst. Pasteur **32**, 17–36 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 130.

¹²⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **76**, 111–117 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

¹³⁾ E. B. Fred, W. H. Peterson u. Andrey Davenport, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 175 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 670. — W. H. Peterson u. E. B. Fred, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 270 [1920].

¹⁴⁾ H. Müller-Thurgau u. A. Osterwalder, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt. **48**, 1 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 224.

¹⁵⁾ E. Votoček u. V. Veselý, Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen **40**, 207–211; Chem. Centralbl. **1916**, I, 602; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1515 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2093.

¹⁶⁾ C. S. Hudson u. J. M. Johnson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 1223–1228 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 377.

rechts folgt, daß die Verbindung die β -Form darstellen dürfte. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. Durch Acetylieren des Tetraacetats mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird das dritte Pentaacetat der Galaktose erhalten.

d-Galaktosepentaacetat vom Schmelzpunkt 142° und $[\alpha]_D = +25^\circ$ in Chloroform wird durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade in Gegenwart von Zinkchlorid während etwa 15 Minuten in die zweite isomere Form umgewandelt ¹⁾. — Schmelzpunkt $95,5^\circ$. — Das Drehungsvermögen in Chloroformlösung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +106,7^\circ$ (3,25 g in 100 ccm Chloroform), das Drehungsvermögen in Benzollösung ist $[\alpha]_D^{20} = +94,8^\circ$ (1,6816 g in 100 ccm Benzol); $[\alpha]_D^{20}$ in Methylalkohol = $+113,6^\circ$ (3,948 g in 100 ccm Methylalkohol); $[\alpha]_D^{20}$ in Eisessig = $+114,0^\circ$ (3,3732 g in 150 ccm Eisessig). Ein drittes krystallinisches Galaktosepentaacetat ²⁾ erhält man aus den Mutterlaugen des bei 142° schmelzenden Pentaacetats sowie durch Chloroformextraktion des Wassers, in welches das Pentaacetat bei der Herstellung gegossen ist. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt es den Schmelzpunkt 98° und ein Drehungsvermögen in Chloroform von $[\alpha]_D^{20} = -41,6^\circ$. $[\alpha]_D$ des dritten Acetates in 10 proz. Benzollösung = $-43,6^\circ$; in 10 proz. Eisessiglösung: $42,4^\circ$.

Viertes Pentaacetat der Galaktose ³⁾. — 135 g des dritten Galaktosepentaacetats ²⁾ werden neben 940 g des ersten Galaktosepentaacetats ³⁾ durch Acetylierung von 1 kg Galaktose erhalten.

25 g des dritten Pentaacetats werden in 100 ccm Essigsäureanhydrid mit 2,5 g Zinkchlorid auf dem Wasserbade erwärmt; in etwa 15 Minuten ist das Drehungsvermögen auf -16° gefallen und bleibt nachher konstant. — Durch Eingießen in Wasser wird etwas unverändertes drittes Pentaacetat ausgefällt, durch Chloroformextraktion resultieren weitere Mengen dieses Acetats. — Aus den Mutterlaugen bilden sich nach einigen Tagen Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 87° und $[\alpha]_D^{20} = +61,2^\circ$ (4,28 g in 100 ccm Chloroform); $[\alpha]_D^{20} = +44,8^\circ$ (3,52 g in 100 ccm Benzol) zeigen; $[\alpha]_D^{20} = +62,4^\circ$ (3,04 g in 100 ccm Eisessig); $[\alpha]_D^{20} = +70,2^\circ$ (5,08 g in 100 ccm Essigsäureanhydrid). — Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigsäure wenig löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser. — Die Krystalle sind farblose, durchsichtige, zuweilen 1 cm lange Prismen.

Dieses vierte Pentaacetat wird durch Erwärmen mit wenig Zinkchlorid in Essigsäureanhydrid wieder in das dritte Pentaacetat umgewandelt. Bei Anwesenheit von 77° des dritten Pentaacetats befinden sich beide Pentaacetate im Gleichgewicht.

Acetochlorogalaktose ³⁾, zweite Form. Erhalten durch 2stündiges Kochen von 20 g des dritten Galaktosepentaacetats in 60 ccm Chloroform mit 5 g Aluminiumchlorid und 13 g Phosphorpentachlorid. Krystalle aus Äther, Schmelzpunkt 67° (korr.). $[\alpha]_D^{20} = -79,1^\circ$ (6,2 g in 100 ccm Chloroform).

α - und β -Penta-p-brombenzoyl-d-galaktose ⁴⁾ $C_6H_7O_6(BrC_6H_4CO)_5$. d-Galaktose in Chloroform suspendiert wird mit p-Brombenzoylchlorid und Chinolin 5 Tage lang geschüttelt und die auf Zusatz von Alkohol ausfallenden Niederschläge durch fraktionierte Krystallisation gereinigt. — Die schwerer lösliche β -Verbindung krystallisiert in Nadeln vom Schmelzpunkt $207,5^\circ$ und $[\alpha]_D^{20} = +107,5^\circ$. — Das leichter lösliche Produkt ist die α -Verbindung. Diese konnte nicht krystallisiert erhalten werden, ist amorph, sintert bei 130° und hat $[\alpha]_D^{20} = +45^\circ$.

β -Dechlorogalaktochloralose ⁵⁾ $C_8H_{12}O_6Cl_2$. — Darstellung wie die analoge Glucoseverbindung, siehe dort. — Schmelzpunkt 96° . — Wird durch Umkrystallisieren aus Chloroform in eine Modifikation vom Schmelzpunkt 133° verwandelt, die durch Umlösen aus Wasser, Äther oder Methylalkohol nicht wieder auf den Schmelzpunkt 96° gebracht werden kann. — 100 Teile Wasser von 15° lösen 7,505 Teile. $[\alpha]_D = -29,20^\circ$ in wässriger Lösung. — **Dibenzoyl- β -dechloro-galaktochloralose**. — Schmelzpunkt 116° . Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht nur Schleimsäure.

Tetramethylgalaktoseanilid ⁶⁾. Schwer löslich in Wasser.

Phenylhydrazon ³⁾, Schmelzpunkt 95° , $[\alpha]_D^{20} = +15,5$ (in Chloroform).

¹⁾ C. S. Hudson u. H. O. Parker, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 1589 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 593.

²⁾ C. S. Hudson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 1591 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 593.

³⁾ C. S. Hudson u. J. M. Johnson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 1223—1228 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 377.

⁴⁾ Sven Odén, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 16 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 254.

⁵⁾ M. Harriot u. André Kling, Annales de chimie [9] **12**, 129—150 [1919].

⁶⁾ Walter Norman Haworth u. Grace Cumming Leitch, Journ. Chem. Soc. **113**, 188 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 515.

o-Tolyldhydrazon der d-Galaktose¹⁾ $C_{13}H_{20}O_5N_2$. Erhalten durch Erhitzung einer Lösung von 1 Teil d-Galaktose, 1 Teil Wasser, 1 Teil o-Tolyldhydrazin in 20 Teilen absolutem Alkohol. Nadeln aus Alkohol; Schmelzpunkt 176°; fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser, leicht in Pyridin.

d-Galaktose-m-tolyldhydrazon²⁾ $C_{13}H_{19}O_5N_2$. Farblose Nadelchen aus Wasser oder 50proz. Alkohol, Schmelzpunkt 154°. Sehr gut geeignet zur Identifizierung der Galaktose.

p-Tolyldhydrazon der d-Galaktose³⁾. Stäbchen aus Alkohol, Löslichkeit wie bei dem Hydrazon der l-Arabinose; schwach rechtsdrehend; Schmelzpunkt 168° (Schmelzpunkt 164° aus Wasser). Ihre Löslichkeit in Alkohol kommt vor der des p-Tolyldhydrazon der Fucose und nach der l-Arabinose.

Galaktose-methyl-phenyl-hydrazon. Eine neue Form des Galaktosemethyl-phenylhydrazons ist von Votoček⁴⁾ gefunden worden. Die Verbindung krystallisiert aus 96proz. Alkohol in perlmutterglänzenden, monoklinen Blättchen, Schmelzpunkt im vorgewärmten Bade etwa 190°. Aus der heiß gesättigten wässrigen Lösung krystallisieren seidenartige rhombische Nadeln mit 1 Mol. Wasser, das bei 100°, nicht aber im Exsiccator über Schwefelsäure abgegeben wird. Schmelzpunkt im vorgewärmten Bade 185—187°.

Benzoyldihydromethylketonhydrazon⁵⁾ (siehe bei Nachweis der d-Galaktose).

d-Galaktosephenylosazon⁶⁾, Schmelzpunkt 201°; Zersetzungspunkt 202°. — 0,1 g in 5 cem eines Gemisches aus Alkohol und Pyridin gelöst, zeigt sofort nach dem Auflösen $[\alpha]_D = +0,73^\circ$, nach 18—24 Stunden $+0,34^\circ$.

d-Altrose (Bd. VIII, S. 179).

Derivate: d-Altrosephenylosazon⁶⁾, Schmelzpunkt 178°; Zersetzungspunkt 189°. — 0,1 g in 5 cem eines Gemisches aus Alkohol und Pyridin gelöst, zeigt frisch nach dem Auflösen $[\alpha]_D = -0,4^\circ$, nach 18—24 Stunden $-0,29^\circ$.

B. Ketosen.

d-Fructose, Lävulose (Bd. II, S. 359; Bd. VIII, S. 179).

Vorkommen: Entblätterte Stengel von Sorghum enthalten in 100 cem Saft 0,23—1,91 g⁷⁾. Im wässrigen Auszug der grünen Erbse⁸⁾. In den Knollen der süßen Kartoffeln⁹⁾. Im Savoyerkohl¹⁰⁾. Im Kraut von Adonis vernalis 1,2%¹¹⁾. Die Früchte von Asparagus officinalis L. enthalten 36,12% Zucker. Der Zucker scheint Fructose zu sein¹²⁾. In der Frucht der japanischen Berberitze, Berberis Thunbergii 39,5% auf die getrocknete Frucht berechnet¹³⁾. Ist in den Apfelsorten der vorherrschende Zucker. In 15 amerikanischen Sorten im Saft fanden sich: 5,0—6,3% (Saccharose 0,6—3,9%, Dextrose 0,5—3,5%) in Proz. des Gesamtzuckers 52,5 bis 74,7% (Saccharose 7,6—36,4%, Dextrose 5,0—37,6%). — In fünf französischen Cideräpfeln:

¹⁾ A. W. van der Haar, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**, 108—110 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 706.

²⁾ A. W. van der Haar, Rec. trav. chim. Pays-Bas **39**, 191—193 [1910]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 831.

³⁾ A. W. van der Haar, Rec. trav. chim. Pays-Bas **36**, 346—351 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 602.

⁴⁾ Emile Votoček, Bull. de soc. chim. France [4] **29**, 406—409; Chem. Centralbl. **1921**, III, 864.

⁵⁾ I. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 492 [1914].

⁶⁾ P. A. Levene u. F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **20**, 429—431 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 122.

⁷⁾ Daniel Berthelot u. René Trannoy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **166**, 824—827 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 739.

⁸⁾ Ernst Busolt, Journ. f. Landwirtschaft. **64**, 357—364 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1008.

⁹⁾ K. Miyake, Journ. of Biolog. Chem. **21**, 503 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 713.

¹⁰⁾ Ernst Busolt, Journ. f. Landwirtschaft. **62**, 117 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 574.

¹¹⁾ Frederick W. Heyl, Merris C. Hart u. James M. Schmidt, Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, 436—453 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 39.

¹²⁾ N. E. Hehner, Chem. News **116**, 296—297 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 125.

¹³⁾ O'Neal Mason, Chem. News **121**, 61 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 747.

im Saft 6,6—8,5% (Saccharose 0,4—3,6%, Dextrose 1,5—2,7%), in Proz. des Gesamtzuckers 60,2—74,2% (Saccharose 2,1—29,5, Dextrose 12,3—23,7)¹⁾. Nach Traetta Mosca²⁾ ist die in den Blättern von in Italien angebautem Kentuckytabak durch Ampola und Scurti³⁾ aufgefunden „Tabaccose“ nichts anderes als d-Fructose. — Der Harn eines schwerverwundeten Soldaten enthielt unter anderem 1,9 g Lävulose pro l⁴⁾. Ein stark eiweißhaltiger Harn (D. 1,027, nur 500 ccm innerhalb 24 Stunden) enthielt 5,10 g Lävulose pro l⁵⁾. Im Harn nach reichlichem Genuß von Korinthen und Feigen⁶⁾. Über einen Fall von Fructose im Harn⁷⁾. Wenn 8—10 g Rohrzucker pro kg Körpergewicht in einer Gabe an Säuglinge verabreicht wurde, so tritt im Harn Fructose nebst Glucose und Saccharose auf⁸⁾.

Bildung: d-Sorbit bildete bei der künstlichen Durchströmung der Hungerleber von Hunden reichlich d-Milchsäure; in der künstlich durchströmten Phloerhizinleber ging d-Sorbit in ein Gemisch von d-Fructose und d-Glucose über⁹⁾. In dem Blutserum sind nach intravenöser Einspritzung von Rohrzucker Fermente („Stereokinasen“) vorhanden, die die Bildung von d-Glucose und d-Fructose bewirken¹⁰⁾. Mannit wird durch *Acetobacter melanogenum* in Lävulose übergeführt¹¹⁾. Bei der Spaltung mit verdünnter Mineralsäure bei 100° des aus dem Samen von *Bassia longifolia* gewonnenen Movrin genannten Saponin, entstehen neben Saponin äquimolekulare Mengen Arabinose und Fructose¹²⁾. Bei der Hydrolyse von Hemicellulosen aus Wurzeln verschiedener Pflanzen konnte nicht nachgewiesen werden¹³⁾.

In den Saponinen der Fruchtkerne von *Pseudophoenix vinifera* Beccari 19%¹⁴⁾.

Schmitz¹⁵⁾ stellte interessante Versuche zur näheren Aufklärung der α - bzw. β -Akrosebildung. Es gelang ihm, beide Zucker in krystallisierter Form zu gewinnen. — Er beobachtete, daß die Kondensation reinen Glycerinaldehyds zu Hexosen schon bei gewöhnlicher Temperatur im Verlauf eines Tages durch Hydroxylionenkonzentrationen hervorgebracht wird, die weit unterhalb derjenigen liegen, bei denen Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein unter sonst gleichen Bedingungen bei den Zuckern der Hexosereihe deutlich Umlagerungen erzielten.

Beispielsweise ließen Lobry de Bruyn und van Ekenstein 10 g Traubenzucker mit 0,1 g Kaliumhydroxyd und 50 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 2 Tage stehen. Die Lösung war also $\frac{1}{25}$ normalalkalisch. Die Ausbeute an Mannose betrug 0,3%.

Aus 40 g Glycerinaldehyd in 4proz. Lösung, die 0,1% krystallisiertes Bariumhydroxyd enthält, konnte dagegen Schmitz nach eintägigem Stehen 33% an reinen Ketohexosen isolieren. Die Flüssigkeit war damals, zu Anfang des Versuches, $\frac{1}{157,5}$ normalalkalisch oder 5,6 mal schwächer als die von Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein.

Demnach sind die Triosen dem umlagernden Einfluß des Alkalis augenscheinlich viel leichter zugänglich als die Hexosen.

Die nähere Untersuchung der krystallisierten Zucker ergab die längst bewiesene Identität von α -Akrose mit d-, l-Fructose und die Beweisführung, daß β -Akrose d-, l-Sorbose ist. —

¹⁾ John E. Eoff jr., Journ. of industr. a. engin. chem. **9**, 587—588 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 838.

²⁾ F. Traetta Mosca, Gazz. chim. ital. **43**, II, 428—430 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 155.

³⁾ Ampola u. T. Scurti, Staz. sperim. agr. ital. **41**, 668 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 449.

⁴⁾ Gaillard, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **14**, 321—322 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 327.

⁵⁾ A. Mallat u. F. Géraud, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **14**, 103—106 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 746.

⁶⁾ Ed. Justin-Mueller, Bull. des Sc. pharm. **22**, 177 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 852.

⁷⁾ Ed. Justin-Mueller, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **11**, 218—219 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 852 u. **1916**, II, 748.

⁸⁾ Hans Murschhauser, Biochem. Zeitschr. **119**, 328—338 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 887.

⁹⁾ Gustav Embden u. Walter Griesbach, Zeitschr. f. physiol. Chemie **91**, 251—286 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 421.

¹⁰⁾ F. Röhmman, Biochem. Zeitschr. **72**, 26—100 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 256—258.

¹¹⁾ H. J. Waterman, Chem. Weekblad **10**, 718—730 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1605.

¹²⁾ L. Spiegel, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **28**, 100—126 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 1031.

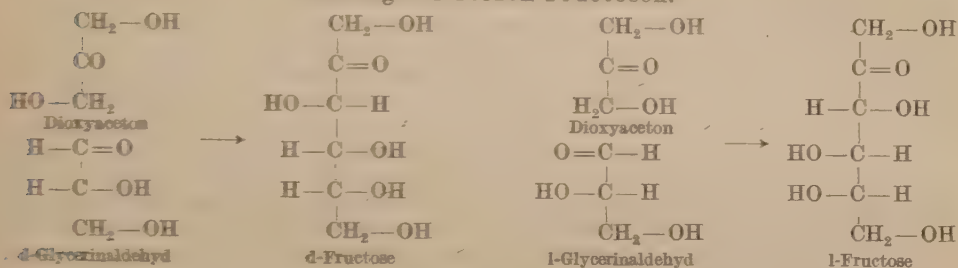
¹³⁾ Anton Stieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **86**, 270—282 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1231.

¹⁴⁾ A. W. van der Haar, Rec. trav. chim. Pays-Bas **40**, 542—552 [1921]; Chem. Centralbl. **1921** III, 1432.

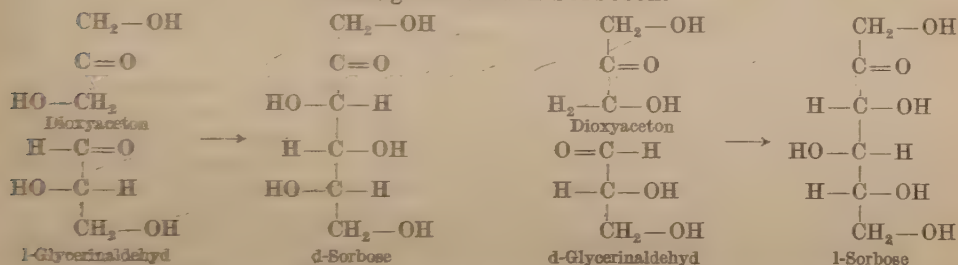
¹⁵⁾ Ernst Schmitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 2327 [1913].

Daraus ist zu ersehen, daß die beiden Formen der Sorbose ebenso wie d- und l-Fructose durch eine Kondensation von je 1 Mol. der beiden Glycerinaldehyde mit Dioxyaceton entstehen können, wie das aus folgenden Formelbildern klar wird:

Bildung der beiden Fructosen:



Bildung der beiden Sorbosen:



Die Darstellung des Hexosengemisches erfolgt zweckmäßig direkt aus dem nach der Vorschrift von Wohl leicht zugänglichen Glycerinaldehyd-acetal ohne vorherige Isolierung des Glycerinaldehyds.

So g. 0,5 Mol. des Acetals werden nach Wohls Vorschrift mit 800 ccm n_{10}^{20} -Schwefelsäure kalt hydrolysiert, die Schwefelsäure durch Barytlösung genau entfernt und das Bariumsulfat abcentrifugiert. Der Abguß wird gemessen und mit so viel kryst. Bariumhydroxyd versetzt, daß die Lösung 0,1% davon enthält. Sie bleibt dann bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden stehen. Danach reduziert sie Fehlingsche Lösung in der Kälte erst nach einigen Minuten und liefert ein Osazon, das schon in der Hitze krystallisiert. Ergibt sich bei dieser letzten Probe, daß noch Triose vorhanden ist, so muß der Barytzusatz wiederholt werden.

Das Barium wird dann durch Natriumsulfatzusatz entfernt, der Abguß vom Bariumsulfat im Vakuum bei 40° des Heizwassers zum Sirup eingengt und dieser zur Krystallisation in einen Schwefelsäureexsiccator gebracht.

Bei häufigem Reiben mit einem Glasstab erstarrt die Masse innerhalb weniger Tage zu einem Kuchen, der beim Verreiben mit geëistem Methylalkohol ein weißes Krystallpulver liefert. Ausbeute 33%.

Das Gemenge der Zucker wird heiß in der 10fachen Menge Methylalkohol gelöst und die filtrierte Lösung nach dem Abkühlen verschlossen in den Eisschrank gebracht. Nach einigen Stunden setzen sich an den Wänden Krystallkrusten ab, die nach dem Abgießen der Laugen losgelöst und mit Methylalkohol gewaschen werden. In dieser Weise werden mehrere Fraktionen isoliert, dann die folgenden durch Verdunsten des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur.

Zuletzt hinterbleibt ein schwach gelblicher Sirup, der nach einiger Zeit wieder vollständig krystallisiert.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wird schließlich die d-, l-Fructose in feinen, kugelförmig gruppierten Nadeln erhalten, die pyramidenförmige Endigung zeigen.

Darstellung: Bei der Hydrolyse des Inulins durch verdünnte Oxalsäure beträgt die Ausbeute 132 g an krystallisiertem Zucker aus 200 g Inulin¹⁾.

¹⁾ James Colquhoun Irvine u. Ettie Stewart Stelle, Journ. Chem. Soc. London **117**, 1474—1489 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 728.

Aus dem Inulin der Dahlienknollen kann reine Fructose dargestellt werden¹⁾.

Über die Vorzüge der Fructose für die Ernährung Gesunder und Kranker und über die fabrikmäßige Darstellung²⁾.

Nachweis: m-Tolyldihydraxon eignet sich zur Identifikation der d-Fructose nicht³⁾. Mit dem Stanley-Benedictschen Reagens lassen sich noch 2 mg Fructose nachweisen, neben Glucose und Lactose in 5proz. Konzentration. Mit dem Reagens von Pieraerts lassen sich 5 mg, neben Glucose und Lactose noch 2½% Fructose nachweisen. Fructose kann neben Glucose, Galaktose, Arabinose, Lactose, Mannose, Maltose, Saccharose bei 40—43° mit neutraler, Na-Acetat enthaltender AgNO₃-Lösung nachgewiesen werden. Nach Pinoff⁴⁾ mit NH₄-Molybdatlösung gibt Fructose eine Blaufärbung bei 3 Minuten langem Kochen. Nach 3stündigem Kochen mit 3proz. Reagens gab Fructose ebenso Blaufärbung. 5 cem Molybdat + 2 Tropfen 4n-HNO₃ gibt nach 30 Sekunden am Wasserbade blaue Färbung. Die Osazonreaktion in der Siedehitze nach Mulliken ausgeführt⁵⁾ erscheint das Osazon der Fructose nach 2 Minuten⁶⁾.

Färbt sich mit Diphenylamin und HCl mehr oder weniger stark blau. Die Reaktion ist für den Nachweis von Fructose im Harn brauchbar, dagegen für den Nachweis in Gegenwart mehrerer Zuckerarten nicht verwendbar⁷⁾.

Nachweis der Fructose mit Ammoniummolybdatlösung⁸⁾. Es werden 6 g feingepulvertes Ammoniummolybdat in 5 cem Wasser in der Siedehitze gelöst, auf 40° abgekühlt und diese Lösung zu 5 cem der zu untersuchenden, Fructose enthaltenden, Flüssigkeit gefügt. Es ist peinlichst darauf zu achten, daß die Lösung keine freie Säure enthält, weil sonst auch andere Zuckerarten Blaufärbung hervorrufen können; ist freie Säure vorhanden, so muß sie vor der Reaktion neutralisiert werden. Die Flüssigkeitsmengen müssen möglichst so gewählt werden, daß alles durch Abkühlen wieder ausgeschiedene feste Ammoniummolybdat sich in den 10 cem Flüssigkeit befindet. Die 5 cem der zu untersuchenden Flüssigkeit dürfen höchstens 1 g und nicht weniger als 0,03 g Zucker enthalten. Die Lösung wird nun bei 40° 15 Minuten im Wasserbade erhitzt, worauf Blaufärbung eintritt, falls Fructose zugegen ist.

Bezüglich der angegebenen Konzentrationsgrenzen der Zuckerlösungen ist noch folgendes zu bemerken. — Die einzige von den bekanntesten Zuckerarten, welche bei einer höheren Konzentration als 1 g in 5 cem, in der oben angegebenen Weise behandelt, eine Blaufärbung hervorruft, würde die Glucose sein. Findet sich diese in der zu untersuchenden Lösung, so würde, wenn die Konzentration der Glucoselösung 20% betrüge, diese Zuckerart nach 15 Minuten auf 40° erwärmt, eine geringe Blaufärbung ergeben. — Die Intensität dieser Färbung ist genau so groß, als wenn die Lösung 0,03 g Fructose enthalten hätte. Eine Verwechslung mit Fructose ist demnach vollkommen ausgeschlossen. Je mehr Fructose vorliegt, eine um so intensivere Blaufärbung tritt auf. Nach dieser Methode ist es also möglich, Fructose in Gemischen mit anderen Zuckerarten scharf nachzuweisen.

Die Methode ist zu colorimetrischen Fructosebestimmungen nicht verwendbar, denn die Intensität der Blaufärbung wächst aus noch unbestimmten Gründen nicht proportional mit der vorhandenen Fructosemenge.

Bestimmung: Fructose wird neben Glucose folgenderweise bestimmt: Man polarisiert die Lösung unter Berücksichtigung der Verdünnung bei 15°. In einem anderen Teile der Lösung wird nach entsprechender Vorbehandlung der Gesamtzucker nach Meissl als Invertzucker bestimmt. Da $[\alpha]_D$ bei 15° in etwa 10proz. Lösung für Glucose 52,5°, für Fructose 95,5° ist, so berechnet sich, wenn für 100 cem Zuckerlösung d = Glucose, l = Fructose, s = Gesamtzucker α = Drehungsgrade, einschließlich Vorzeichen bei 15° und im 100 mm-Rohr bedeuten, nach der Gleichung:

$$\alpha = -0,955 l + 0,525 d, \text{ oder weil } d = s - l \text{ und } l = s - d \text{ ist}$$

$$l = \frac{0,525 s - \alpha}{1,48} \quad \text{und} \quad d = \frac{0,955 s + \alpha}{1,48}$$

¹⁾ Arnold Daniel, D.R.P. 313 986, ausg. 25. Juli 1919; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 665.

²⁾ A. Daniel, Chem.-Ztg. **45**, 4—5 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 609.

³⁾ A. W. van der Haar, Rec. trav. chim. Pays-Bas **39**, 191—193 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 831.

⁴⁾ Ruoff, Berichtet. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3317 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1555.

⁵⁾ Mulliken, The identification of pure organic compounds **1**, 32 [1904].

⁶⁾ S. M. Kolthoff, Chem. Weekblad **13**, 887—895 [1916]; Chem. Weekblad **1916**, II, 694.

⁷⁾ H. T. B. Rasmussen, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **23**, 379—382 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 458.

⁸⁾ E. Pinoff u. K. Gude, Chem.-Ztg. **38**, 625 [1914].

Bei einer Polarisationswärme von 20° ist an Stelle des Teilers 1,48 der Teiler 1,455 zu setzen¹⁾. Bestimmung im Harn mittels $\frac{1}{2}$ proz. Methylenblaulösung. Fructose besitzt 6—7faches Reduktionsvermögen gegenüber der genannten Lösung als Glucose²⁾. Die Bestimmung neben Aldosen beruht auf der Widerstandsfähigkeit dieses Zuckers gegen Brom, wobei die begleitenden Zucker aboxydiert werden³⁾. Man löst 0,5—1,5 g der Zuckermischung, versetzt mit 1 ccm Brom und läßt bei Zimmertemperatur unter öfterem Schütteln 7 Tage stehen. Dabei bleibt die Fructose unverändert, während die Aldose in die entsprechenden Säuren übergeführt wird. Das Brom wird abgedampft, mit Soda neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert, filtriert und polarisiert bzw. das Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung bestimmt. In Gegenwart von gefällttem Schwefel erhält man der Theorie am besten entsprechende Werte⁴⁾. Weniger genau als das Verfahren von Davis und Daish⁵⁾ ist die raschere Bestimmung von Wilson und Atkins⁶⁾. In Zuckergemischen empfehlen Wilson und Atkins die direkte Bestimmung von Fructose durch Behandlung des Gemisches mit Br bei bestimmter Acidität, Temperatur und Zeit, wobei alle Aldosen oxydiert werden, die Fructose bleibt dabei unverändert. Das verbleibende Reduktionsvermögen zeigt also allein die Fructose. — Durch Alkali wird das Reduktionsvermögen der Fructose stark erhöht⁷⁾. Die Konstanten zur Bestimmung der Fructose wurden mittels der Kendall-Methode von Wilson und Atkins⁸⁾ bestimmt. $y = 0,0006 + 3,910x - 602,1x^2$, worin y = das Gewicht von CuO, x das entsprechende der Fructose bedeutet. Eine Tabelle wird beigelegt⁸⁾. Kann in Nahrungsmitteln nach Lajoux und Ronnet mit Hilfe von Formeln und Tabellen aus den Analysewerten bestimmt werden⁹⁾. Rohrzuckermelassen enthalten Glucose, Lävulose, Mannose und Glutose. Zur Bestimmung der drei ersten löst man 100 g Melasse in 1 l, fällt 100 oder 200 ccm der Lösung mit 10 oder 20 ccm 30proz. Pb-Acetatlösung und filtriert. 50 oder 100 ccm des Filtrates versetzt man mit 5 oder 10 ccm kaltgesättigter Na_2CO_3 -Lösung und filtriert. 15 ccm dieses Filtrats versetzt man mit 35 ccm Wasser, 50 ccm der Cu-Lösung und erhitzt 30 Minuten im Wasserbade auf 63 — 65° . Dann gibt man 50 ccm Wasser zu und filtriert vom Cu_2O ab¹⁰⁾. Die Benediktsche Änderung des Verfahrens von Levis und Benedikt¹¹⁾ läßt sich auch für die Bestimmung von Fructose für sich oder in Gegenwart von Inulin verwenden. Dabei gibt reine Fructose eine Färbung entsprechend etwa 102% ihres Gewichtes an Glucose¹²⁾. Man kann Fructose auch in Gegenwart von Glucose und Rohrzucker in der Weise nach Gilmour¹³⁾ bestimmen, daß man einen bekannten Raumteil Borsäure bekannten Gehaltes und eingestellt gegen reine Fructoselösung mit dem Zuckergemische titriert. Dabei entsprechen etwa 3 Moleküle Fructose 1 Molekül Borsäure gemäß der Verbindung: $\text{NaBO}_2, 3 \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, 5 \text{ H}_2\text{O}$ (vgl. Grün und Nossowitsch¹⁴⁾). Colorimetrische Bestimmung mit Diphenylamin¹⁵⁾. Wenn man zu einer Fructose enthaltenden Lösung ein Alkoholschwefelsäuregemisch und Diphenylamin fügt, so entsteht beim

¹⁾ J. Prescher, Pharm. Centralbl. **59**, 43—44 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 881.

²⁾ S. F. Muster u. G. Woker, Archiv f. d. ges. Physiol. **155**, 92—96 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 303.

³⁾ A. Herzfeld u. G. Lénárt, Zeitschr. d. Vereins Deutsch. Zuckerind. **1918**, 227; Chem. Centralbl. **1918**, II, 477.

⁴⁾ A. Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1918**, 329—333; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1082. — Georg Lénárt, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1918**, 335—346; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1082.

⁵⁾ Davis u. Daish, Zeitschr. f. angew. Chemie **27**, 116 [1904]; The Analyst **38**, 504 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 1306.

⁶⁾ Wilsons u. Atkins, Biochem. Journ. **10**, 137 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1193. — W. R. G. Atkins, The Analyst **42**, 12—13 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 829.

⁷⁾ E. G. Wilson u. W. R. Gelston Atkins, Biochem. Journ. **10**, 504—521 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 132.

⁸⁾ E. G. Wilson u. W. R. Gelston Atkins, Biochem. Journ. **10**, 137—141 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1193.

⁹⁾ H. Lajoux u. L. Ronnet, Journ. de Pharm. et de Chim. **16**, 199—204 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 778.

¹⁰⁾ H. Pellet u. Ch. Muller, Bull. Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **35**, 116—117 [1917]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 193.

¹¹⁾ Benedikt, Journ. of Biolog. Chem. **34**, 195 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 86.

¹²⁾ Ruth Okey, Journ. of Biolog. Chem. **38**, 33 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 479.

¹³⁾ G. van B. Gilmour, The Analyst **46**, 3—10 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 860.

¹⁴⁾ Grün u. Nossowitsch, Monatshefte f. Chemie **37**, 409 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 483.

¹⁵⁾ Pinoff u. Gude, Chem.-Ztg. **38**, 625 [1914].

Erhitzen auf dem Wasserbade zunächst eine rote Färbung, welche nach kurzer Zeit in ein schönes Dunkelblau übergeht. Hält man die Lösung vor den Spalt eines Spektralapparates, so erhält man, wie Pinoff und Gude fanden, eine breite Absorptionsbande von der Wellenlänge $\mu = 500-550$, während der rote Teil des Spektrums abgedeckt ist. Die Intensität der Blaufärbung ist abhängig von den angewandten Mengen Fructose. Das Reaktionsprodukt ist ein Farbstoff, der leicht aus der Lösung durch Wasser ausgeschieden werden kann und nach dem Wiederauflösen in Alkohol die Absorptionsbande in unveränderter Weise zeigt. Dieser Farbstoff ist dem Diphenylaminblau sehr ähnlich, aber nicht mit diesem identisch; denn das Diphenylaminblau zeigt eine Absorptionsbande von der Wellenlänge $\mu = 560-640$. — Die Reaktion ist äußerst empfindlich, so daß sie nach der unten angegebenen Methode gestattet, noch 0,036% Fructose in einer wässrigen Lösung deutlich anzuzeigen.

Die genaue Vorschrift für die Bestimmungsmethode ist die folgende: 2,5 ccm fructosehaltige Lösung, 2,5 ccm 96 proz. Alkohol, 10 ccm Alkohol-Schwefelsäuregemisch (750 ccm Alkohol 96 proz. und 200 ccm konz. Schwefelsäure spez. Gewicht 1,84), 0,1 g Diphenylamin werden 15 Minuten am Rückflußkühler auf 70° erhitzt, hierauf noch weiter 3 Minuten vom Sieden des Alkohols an gerechnet im Kochen erhalten und rasch abgekühlt. Die Flüssigkeit wird in ein Colorimetergefäß nach Hehner oder in einen Meßzylinder von 3 cm lichter Weite gegossen und mit Alkohol so weit verdünnt, daß im Spektralapparat die Absorptionsbande noch gerade zu erkennen sind.

Da die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion 0,036% Fructose beträgt, so läßt sich der Fructosegehalt berechnen, falls man die Menge der zur Prüfung verwendeten Lösung und das Volum des zugefügten Alkohols kennt.

Multipliziert man den Verdünnungsgrad + 1, das heißt die Zahl, welche angibt, wievielmals man die fructosehaltige Lösung nach Beendigung der Reaktion mit Alkohol verdünnen mußte, vermehrt um 1, mit 0,036, so erhält man prozentisch die in der ursprünglichen Lösung enthaltene Menge Fructose.

Die zuckerhaltige Lösung soll möglichst 10% nicht übersteigen, keinesfalls darf sie mehr als 20% enthalten, weil eine 25 proz. Glucoselösung eine Blaufärbung ergibt, welche ihrer Intensität nach 0,1% Fructose entspricht.

Mußte also vor Anstellung der Reaktion die ursprüngliche Zuckerlösung noch verdünnt werden, so muß das Resultat selbstverständlich noch mit der Verdünnungszahl multipliziert werden.

Die Zahl 0,036 bedeutet die Prozente Fructose, welche unter Einhaltung obiger Vorschrift gerade noch nachgewiesen werden können; das heißt, es sind in 2,5 cm angewandter Lösung $0,00036 \cdot 2,5 = 0,0009$ g Fructose enthalten. — Man würde also zu dem gleichen Resultate gelangen, wenn man 0,009 g Fructose in 2,5 ccm Wasser auflöst und mit diesem die obige Reaktion anstellt. — Demnach kann man die Menge Fructose, welche in der zur Reaktion verwandten Substanz enthalten war, dadurch finden, daß man den Verdünnungsgrad + 1 mit $0,00036 \cdot 2,5 = 0,0009$ multipliziert.

Beispiel I (bei Anwendung fester Substanz). Abgewogen 1 g fructosehaltige Substanz (diese soll 81% Fructose enthalten), wurde in 100 ccm Wasser aufgelöst, hiervon 2,5 ccm genommen, Alkohol, Alkoholschwefelsäuregemisch, Diphenylamin nach der Vorschrift zugegeben und erhitzt. Die Lösung mußte mit der achtfachen Menge verdünnt werden, damit der Absorptionsstreifen noch gerade sichtbar war. — Berechnung: $0,0009 \cdot (8 + 1) = 0,0081$. — Die zuckerhaltige Substanz enthielt also 81% Fructose.

Beispiel II (bei Anwendung von Zuckerlösungen): 2,5 ccm 1,19proz. Fructoselösung nach obiger Vorschrift behandelt, mußte mit der 32fachen Menge Alkohol verdünnt werden. — Berechnung $0,036 \cdot (32 + 1) = 1,19\%$ Fructose.

Wegen der großen Empfindlichkeit der Diphenylaminreaktion wird es vorteilhaft sein, eine ungefähr 1 proz. Zuckerlösung zur Untersuchung zu verwenden.

Die Diphenylaminreaktion der Fructose besteht aus 2 Phasen. — Das Diphenylamin wird zunächst durch die konzentrierte Schwefelsäure zu Diphenylbenzidin umgewandelt und dieses durch die Fructose, wobei diese reduziert wird, zum n-phenylierten Diimin des p-Diphenochinons, eines Indamins, umgelagert. Wenn Ihl¹⁾ die Blaufärbung mittels Diphenylamin als Reaktion für Kohlenhydrate im allgemeinen bezeichnet, so erklärt sich dies wahrscheinlich derart, daß aus allen bei Temperaturen von 68° Fructose und Glucose entsteht,

¹⁾ Ihl, Chem.-Ztg. 9, 451 [1885].

zwischen denen ein Unterschied in der Wirkung nicht bestehen dürfte, da sie beide bei der Reaktion nur oxydierend oder umlagernd wirken¹⁾.

Physiologische Eigenschaften (Bd. II, S. 362; Bd. VIII, S. 181). Fructose wird von *Micrococcus spumaeformis* assimiliert²⁾. Fructose ist ein mäßig wirksamer Stoff bezüglich der Bildung von Harnstoff spaltendem Ferment durch Bakterien³⁾. Kann als Nährstoff für *Oidium lactis* dienen⁴⁾.

Durch den neuen Pilz (Gattung *Oospora*, Stamm der *Solidae* von Guéguen) aus dem Sputum eines Lungenkranken isoliert, wird nicht gespalten⁵⁾. Fructose erfährt durch den Extrakt einer bei 40° im Vakuum getrockneten Hefe, im Gegenteil zu Glucose, wenn auch langsam, ohne Vorbehandlung mit lebender Hefe Phosphatbindung. Dies zeigt, daß die Hexose des Zymophosphats der Fructose mindestens näher steht als der Glucose⁶⁾. *Sterigmatocystis nigra* verbraucht in einer Nährlösung, die sich von der Raulinschen dadurch unterscheidet, daß der N lediglich in Form von Ammoniumsalz und im Verhältnis zum C wie 1 : 16 oder 1 : 32 geboten wurde, die beiden Komponenten der Saccharose bis zum vollständigen Verschwinden des Zuckers gleichmäßig. Wird aber HCl zugefügt oder die N-Nahrung verringert, so ist die Glucose bereits völlig verbraucht, wenn die Fructose noch größtenteils vorhanden ist⁷⁾. Ist in den Blättern verschiedener Pflanzen (*Tropaeolum majus*, *Cucurbita ficifolia*, *Vitis vinifera*, *Musa Ensete*, *Canna iridiflora*) in wechselnden Mengen vorhanden; sie übertrifft in der Regel die Glucose, ausgenommen bei *Musa* und bei *Cucurbita* in der Nacht. Bei *Vitis vinifera* übertrifft sie den Rohrzucker in der Nacht um weniges. — Da der Rohrzucker in den Blättern als zuerst gebildetes Kohlenhydrat bezeichnet werden kann, so rührt das Vorhandensein von Monosen (Glucose und Fructose) in größerer Menge, von einer nachträglichen Spaltung des Disaccharids her. Das Überwiegen der Fructose über die Glucose erklärt sich durch einen rascheren Verbrauch der letzteren im Stoffwechsel der Pflanze⁸⁾. Hemmt die Spaltung des α -Methylglucosids durch Hefeextrakt überhaupt nicht, hat also zu dem α -Methylglucosid spaltenden Ferment keine Affinität⁹⁾. Hemmt die Invertasewirkung infolge chemischer Affinität zur Invertase¹⁰⁾. Der Aufbau der durch die Schimmelpilze (*Aspergillus*- und *Penicillium*arten) in geeigneten Nährlösungen (sterilisierte Zuckerlösungen mit NH_4 -Salzen der Mineralsäuren, 0,2% MgSO_4 und K_2HPO_4) gebildeten Pilzstärke erfolgt aus Fructose usw.¹¹⁾. Dient als C-Quelle für *Aspergillus niger* bei der Stärkebildung¹²⁾.

Auch bei Zusatz großer Mengen von Fructose hat die perorale Adrenalinzufuhr keine Wirkung auf den Sympathicus¹³⁾. Die Verfütterung von Inulin an phlorrhizinisierte Hunde hatte keine Ausscheidung von Extraglucose zur Folge, wogegen nach Verfütterung von Fructose reichliche Mengen Extraglucose im Harn auftraten. Man kann hieraus schließen, daß im Organismus eine Umwandlung von Inulin in Fructose nicht stattfindet¹⁴⁾. Kommt bei der parenteralen Ernährung (subcutan oder intravenös) in Betracht¹⁵⁾. Kann im Stoffwechsel nervöser Zentralorgane (isolierte Froschrückenmarke) verwertet werden. Im Ruhestoffwechsel wird es un-

¹⁾ Leopold Radlberger, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **44**, 261—264 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 493.

²⁾ Henri Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **160**, 151—152 [1915].

³⁾ Martin Jacoby, Biochem. Zeitschr. **79**, 35—50 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 793.

⁴⁾ Beijerinck, Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**, 1089—1097 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 761.

⁵⁾ A. Sartory, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **84**, 93—41 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1478.

⁶⁾ E. Euler, H. Ohlsén u. D. Johansson, Biochem. Zeitschr. **84**, 402—406 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 458.

⁷⁾ Marin Molliard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **167**, 1043—1046 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 873.

⁸⁾ W. Gast, Zeitschr. f. physiol. Chemie **99**, 1—53 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, 1009—1011.

⁹⁾ L. Michaelis u. P. Rona, Biochem. Zeitschr. **60**, 62—78 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1198.

¹⁰⁾ L. Michaelis u. H. Pechstein, Biochem. Zeitschr. **60**, 79—90 [1914]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 1198.

¹¹⁾ Friedrich Boas, Biochem. Zeitschr. **78**, 308—312 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 523.

¹²⁾ Friedrich Boas, Biochem. Zeitschr. **86**, 110—124 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 848.

¹³⁾ H. Beumer, Berl. klin. Wochenschr. **58**, 206—207 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 875.

¹⁴⁾ Howard B. Lewis u. Edward M. Frankel, Journ. of Biolog. Chem. **17**, 365—367 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1847.

¹⁵⁾ Carl v. Noorden, Therap. Monatshefte **34**, 1—4 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 579.

gefähr im gleichen Umfange verwertet wie Traubenzucker. Umsatz im Reizstoffwechsel nur etwas höher¹⁾. Wenn das Pfortaderblut direkt in die untere Hohlvene geleitet wird, so nimmt die Toleranz für Fructose erheblich ab, die für Glucose wird nur wenig beeinträchtigt. — Nach Entfernung des hinteren Lappens der Hypophyse bei Tieren mit Eckscher Fistel nimmt einige Zeit nach der Operation die Toleranz für Glucose, aber nicht für Fructose etwas zu²⁾. Eine Entfärbung (Reduktion) des Methylenblaus durch das Ferment des ausgewaschenen Pferdefleisches findet nicht statt in Gegenwart von Fructose statt Bernsteinsäure³⁾. Fructose wird in den künstlich durchströmten Hundelebern mit großer Geschwindigkeit zu Glucose umgewandelt. Die Ergebnisse von Emden, Schmitz und Wittenberg⁴⁾ wurden in diesem Sinne ergänzt⁵⁾. Die Fructose, die im Ruhestoffwechsel des isolierten Froschrückenmarkes ungefähr in gleichem Umfange umgesetzt wird, wie die Glucose, bewirkt in der Ruhe auch ungefähr die gleichen Fettersparnisse; im Reizstoffwechsel ist die Verwertbarkeit der Fructose und auch die durch ihn bewirkte Fettersparnis viel geringer⁶⁾.

Das isolierte Herbivorenherz (Kaninchen) konsumiert Fructose, ohne sie vorher in Glucose verwandelt zu haben. — Das isolierte Carnivorenherz (Katze) vermag dies nicht⁷⁾. Beim Stehen von Milchdrüsenextrakt entsteht d-Glucose; diese kann in Fructose verwandelt werden, aus der durch eine weitere Stereokinase Galaktose entstehen und sich alsbald mit noch vorhandener oder aus d-Fructose zurückgebildeter d-Glucose durch Wirkung einer Galaktosidoglucose zu Milhzucker vereinigen kann⁸⁾. Die nach der Literatur anzunehmende Sonderstellung der Fructose im Stoffwechsel wird so gedeutet, daß wenigstens in der Leber die Reaktion $\text{Fructose} \rightleftharpoons \text{Enolform} \rightleftharpoons \text{Glucose}$ leichter in der Richtung nach rechts erfolgt⁹⁾. Durch das Rohrzuckerimmunserum wird Rohrzucker gespalten und Glucose in Fructose verwandelt; die bei der Spaltung von Milhzucker entstehende Glucose wird ebenfalls in Fructose umgewandelt. — Wird Fructose Hunden injiziert, so enthält das entstehende Immunserum auch Invertin neben vermehrter Amylase, wandelt Glucose in Fructose um und führt diese in das Disaccharid über. Dasselbe gilt von den Immunsera von Lactose und Galaktose¹⁰⁾. In den Fällen, wo nach der intravenösen Rohrzuckereinspritzung Invertin und Stereokinasen im Blute erschienen, wurden im Harn neben Rohrzucker und Fructose Galaktose und Lactose nachgewiesen. In gewissen Fällen scheint diese Umwandlung im Körper auch einzutreten, ohne daß die betreffenden Fermente im Blute nachweisbar sind. Eine ähnliche Beobachtung wurde nach intravenöser Injektion von Fructose gemacht¹¹⁾. Das normale Kaninchenblutserum, das mit Glucose, Fructose und Galaktose vermischt wurde, veränderte diese Monosaccharide nicht. Ebenso trat keine Änderung ein, wenn den Tieren Glucose, Fructose und Galaktose injiziert wurde und das Verhalten des aus diesem Blute gewonnenen Serums gegenüber den drei Monosacchariden untersucht wurde¹²⁾. Blutserum, das nach parenteraler Zufuhr von Rohrzucker gewonnen wurde, spaltet nicht nur diesen, sondern bildet aus Fructose Milhzucker¹³⁾.

Ist auf die Milchsäurebildung im Blute weniger wirksam wie d-Glucose und d-Galaktose, doch wirksamer wie d-Mannose¹⁴⁾.

¹⁾ Elsa Hirschberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 248—254 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 293.

²⁾ Conrad Jacobson, Amer. Journ. of Physiol. **52**, 233 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 290.

³⁾ Thorsten Thunberg, Skand. Archiv f. Physiol. **35**, 163—195 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 784, 786.

⁴⁾ Emden, Schmitz u. Wittenberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **88**, 210—245 [1913].

⁵⁾ S. Isaac, Zeitschr. f. physiol. Chemie **89**, 78—90 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1001.

⁶⁾ Elsa Hirschberg u. Hans Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **105**, 1—19 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 446.

⁷⁾ M. Camis, Arch. di Farmacol. speriment. **15**, 481—496 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1066.

⁸⁾ F. Röhmman, Biochem. Zeitschr. **93**, 237—252 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 671.

⁹⁾ S. Isaac, Med. Klinik **16**, 1207 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 53.

¹⁰⁾ T. Kumagai, Biochem. Zeitschr. **57**, 380—413 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, 161—162.

¹¹⁾ F. Röhmman, Biochem. Zeitschr. **72**, 26—100 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 256—258.

¹²⁾ Emil Abderhalden u. E. Bassani, Zeitschr. f. physiol. Chemie **90**, 369—387 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2114.

¹³⁾ F. Röhmman u. T. Kumagai, Biochem. Zeitschr. **61**, 464—468 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2061.

¹⁴⁾ W. Griesbach u. S. Oppenheimer, Biochem. Zeitschr. **55**, 323—334 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1603.

Physikalische und chemische Eigenschaften (Bd. II, S. 362, Bd. VIII, S. 182). Die üblichen Verfahren zur Untersuchung und die Reinheitskriterien¹⁾. Löslichkeit bei 20–25°: In 100 g 50proz. Pyridin 85,42 g, in reinem Pyridin 18,48 g²⁾. Die Viskosität von Fructoselösungen hat Powell³⁾ ermittelt. — β -Fructose besitzt das Drehungsvermögen: $[\alpha]_D = -130,8^\circ$ bei dem Temperaturintervall von 0,15–37°⁴⁾. Die spezifische Drehung der Fructose bei 25° kann ausgedrückt werden durch Gewichtsprocente p sowie die Konzentration in Gramm in 100 ccm Lösung c , mittels der beiden Gleichungen⁵⁾:

$$[\alpha]_D^{25} = -(88,50 + 0,145 p) \text{ und}$$

$[\alpha]_D^{25} = -(88,50 + 0,150 c - 0,00086 c^2)$. — Das Drehungsvermögen in 40proz. Methylalkohol beträgt $[\alpha]_D^{25} = -77^\circ 81'$ (0,1992 gelöst in 15 ccm); in 60proz. Methylalkohol $[\alpha]_D^{25} = -75^\circ 02'$ (0,3549 g gelöst in 15 ccm); in 80proz. Methylalkohol $[\alpha]_D^{25} = -68^\circ 82'$ (0,4140 g gelöst in 15 ccm). — In 30proz. Äthylalkohol ist $[\alpha]_D^{19} = -77^\circ 58'$ (0,1740 gelöst in 15 ccm); in 60proz. Äthylalkohol ist $[\alpha]_D^{19} = -73^\circ 44'$ (0,1838 gelöst in 15 ccm); in 90proz. Äthylalkohol: $[\alpha]_D^{19} = -56^\circ 42'$ (0,2172 g gelöst in 15 ccm⁷⁾. — Über Drehungsvermögen der Fructose und Anwendung auf die Untersuchung zuckerhaltiger Nahrungsmittel⁸⁾. — Die Änderungen des Drehungsvermögens unter dem Einfluß von Natriumsulfit haben Neuberg, Hirsch und Reinfurth⁹⁾ untersucht. — Durch Zugabe von Ammoniummolybdat fällt $[\alpha]_D$ in 15proz., 30proz. und 60proz. Lösung von -90° auf -60° , -55° bzw. 50° ¹⁰⁾.

Gemische gleicher Mengen von Fructose und Glucose haben eine Drehung, die dem arithmetischen Mittel der Drehungen der Lösungen der beiden Zucker derselben Konzentration entspricht¹¹⁾.

Das Drehungsvermögen der α - und β -Form in Wasser ändert sich wie folgt:

Spezifische Drehung	α -Form	Gleichgewicht	β -Form
$[\alpha]_D =$	-21	$-92,0$	$-133,5^{12)}$

Die photochemische Dimerisation von Fructose, die zu einem Alkohol und CO führt, hat einen Temperaturkoeffizienten von 1,035 zwischen 40° und 70°. Die photochemische Reduktion von Ferrichlorid durch Oxalsäure hat zwischen 21 und 61° den Koeffizienten 1,01. Der kleine Wert der Koeffizienten beweist, daß man es mit rein photochemischen Reaktionen zu tun hat. An Stelle des Einflusses der Temperatur der bei den photochemischen Reaktionen zurücktritt, tritt hier der Einfluß der Wellenlänge hervor¹³⁾. — Die Zersetzung der Fructose durch die Einwirkung von ultravioletten Strahlen hat Ranc¹⁴⁾ untersucht. Fructose zersetzt sich unter der Einwirkung ultravioletter Strahlen unter Bildung von Formaldehyd, Kohlenoxyd, Methylalkohol und anderen Säuren und Aldehyden¹⁵⁾. Wenn man Fructose 1 Stunde in saurer Lösung stehen läßt und die Lösung neutralisiert, so reduziert die Lösung in der Kälte rasch Permanganatlösung. — Fructose, in Wasser gelöst, ist gegen Permanganat beständig. — Diese Erscheinung beruht auf der Umwandlung der α -oxydischen Fructose in γ -oxydische

¹⁾ Carl Pfanstiehl u. Robert S. Black, Journ. of industr. a. engin. chem. **13**, 685–687 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1030.

²⁾ William M. Dehn, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1399–1404 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 49.

³⁾ Charles Wilfrid Roberts Powell, Journ. Chem. Soc. **105**, 1 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1252.

⁴⁾ J. M. Nelson u. Frank M. Beegle, Journ. of Amer. Chem. Soc. **41**, 559 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 917.

⁵⁾ Warren C. Vosburgh, Journ. of Amer. Chem. Soc. **42**, 1696 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 820.

⁶⁾ F. Röhmman, Biochem. Zeitschr. **93**, 237–252 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 671.

⁷⁾ Em. Bourquelot u. M. Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **9**, 321 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1641.

⁸⁾ J. Laborde, Ann. des falsif. **6**, 650 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 498.

⁹⁾ Carl Neuberg, Julius Hirsch u. Elsa Reinfurth, Biochem. Zeitschr. **105**, 307 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 285.

¹⁰⁾ G. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **172**, 1363 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 821.

¹¹⁾ Warren C. Vosburgh, Journ. of Amer. Chem. Soc. **43**, 219–232 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 992.

¹²⁾ C. S. Hudson u. E. Yanovsky, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1013–1038 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 601.

¹³⁾ Daniel Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **160**, 440 [1915].

¹⁴⁾ Albert Ranc, Biochem. Zeitschr. **64**, 257 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 468.

¹⁵⁾ A. Ranc u. R. Wurmser, Ind. chim. **7**, 429 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 465.

Fructose¹⁾. Inulin soll z. B. ein Aggregat von γ -Fructoseresten sein²⁾ (näheres siehe bei Inulin). Versuche mit KMnO_4 -Lösung (0,79 g pro 1 l) zeigten, daß Fructose besser oxydiert wird als Glucose (Gegenwart von FeSO_4); Alkohole im allgemeinen besser als Zucker. MnSO_4 kann die Oxydation ganz verhindern. — Wird SnCl_2 beigegeben, so wurde eine Schutzwirkung des SnCl_2 bemerkt³⁾.

Bei der freiwilligen Oxydation von Fructose bewirkt eine Vergrößerung der Salzkonzentration eine Verkleinerung der Oxydationsgeschwindigkeit, ebenso wie bei der Oxydation von Pyrogallussäure und Ferrosulfat. NaCl , KCl und KNO_3 wirken in etwa gleichem Maße geschwindigkeitsvermindernd, stärker wirkt in gleichem Sinne NaBr , am stärksten Na_2SO_4 und MgCl_2 bei Vergleich äquivalenter Lösungen. In der gleichen Reihenfolge vermindern diese Salze auch die O_2 -Löslichkeit. Beide Vorgänge verlaufen also parallel, eine spezifische Salzwirkung ist nicht vorhanden. Nur die Oxydation der Fructose wird durch Salzkonzentrationen bis herauf zu 1 Mol./l aus unbekanntem Grunde nicht oder kaum vermindert, durch höhere Konzentration aber normal beeinflußt. Bei Fructose nimmt die Geschwindigkeitskonstante der Oxydation langsam zu, während sie bei den beiden anderen Stoffen konstant bleibt⁴⁾. Ist gegen wässrige ClO_2 beständig⁵⁾. d-Fructose wird durch verdünnte Salpetersäure ($D = 1,2$) bei Zimmertemperatur nicht angegriffen⁶⁾. Der Einfluß der Alkalien in bezug auf die Bildung von einer Verbindung zwischen Alkali und Fructose hat Powell⁷⁾ untersucht. — Bei der Einwirkung von KCN und Ba(CN)_2 -Lösungen entwickelt erst nach Stunden NH_3 ; anfangs entweicht HCN . Das Reaktionsprodukt ist Fructosecarbonsäure⁸⁾. Fructose wird durch Xanthhydrol nach O. Winterstein nicht gefällt. Es gibt aber Verbindungen mit Pyrrol, Indol, Skatol⁹⁾. Reagiert mit Prolin in 4,15proz. HCl merklich. Gibt im allgemeinen mehr Melanin als Glucose¹⁰⁾.

Gärung (Bd. II, S. 365; Bd. VIII, S. 183): Fructose wird bei einer Alkalinität von $p_H = 8$ gleichschnell vergoren¹¹⁾. Aldehyde haben bei der Vergärung eine sehr große aktivierende Wirkung¹²⁾. Wird von der Hefeart *Debaryomyces Matruhoti* in keiner Weise angegriffen¹³⁾. Fructose wird von *Micrococcus spumaeformis* vergoren¹⁴⁾.

Die echten Diphtheriebacillen vergären alle Fructose¹⁵⁾. Das Gärvermögen von *Oospora liquefaciens*, *O. cycloidea* und *O. radiata* für Fructose ist schwach. Wird von *Oosporaliquefaciens* gut assimiliert¹⁶⁾. Die vier Stämme A, B, C und D des *Bacillus melolonthae* reagieren in Pep-

¹⁾ Walter Norman Haworth u. James Law, Journ. Chem. Soc. London **109**, 1314 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1076.

²⁾ James Colquhoun Irvine u. Ettie Stewart Steele, Journ. Chem. Soc. London **117**, 1474—1489 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 728.

³⁾ A. Doroschenski u. G. Pawlow, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellschaft **47**, 1313—1326 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 217.

⁴⁾ C. G. Mac Arthur, Journ. of phys. Chem. **20**, 545—553 [1916]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1413.

⁵⁾ Erich Schmidt u. Erich Graumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1860—1873 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1473.

⁶⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 456—472 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 1019.

⁷⁾ Charles Wilfrid Roberts Powell, Journ. of chem. Soc. **107**, 1335 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 1241.

⁸⁾ E. Rupp u. A. Hölzle, Archiv d. Pharmazie **251**, 553 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 526; Archiv d. Pharmazie **253**, 404—415 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 328.

⁹⁾ E. Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **105**, 25—31 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 421.

¹⁰⁾ M. L. Roxas, Journ. of Biolog. Chem. **27**, 71—93 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 971.

¹¹⁾ H. Euler u. O. Svanberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **105**, 187—239 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 684.

¹²⁾ Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **88**, 145—204 [1918]; Sitzungsber. d. kgl. preuß. Akad. Wiss. Berlin **1918**, 588—608; Chem. Centralbl. **1918**, II, 388.

¹³⁾ Grigoraki u. Peju, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **85**, 459—462 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1037.

¹⁴⁾ Henri Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **160**, 151—152 [1915];

¹⁵⁾ Paul Durand, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **84**, 982—983 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1131.

¹⁶⁾ W. Bobilioff-Pleißer, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt. **46**, 390—426 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1052.

tonwasser mit Fructose sämtlich positiv (+)¹⁾. Die Wirkung der Mikroben auf Fructose läßt sich in folgende Gruppen einteilen: 1. Unwirksame Mikroben, die Fructose nicht angreifen; 2. Mikroben, die sie ohne Entwicklung von Gas angreifen; 3. Mikroben, die sie mit Entwicklung von Gas angreifen. Nährböden: Schrägagarröhren mit Fleischbrühepeptonlackmusagar und 3proz. Peptonwasser; Fructose zu 1,5% zugefügt²⁾.

Untersuchte Bacillen	Agar	Peptonwasser	
	Umschlag	Umschlag	Gas
<i>B. faecalis alkaligenes</i> .	0	0	0
<i>B. pyocyaneus</i>	0	0	0
<i>B. Shiga</i>	+	+	0
<i>B. Hiß</i>	+	+	0
<i>B. Flexner</i>	+	+	0
<i>B. typhi</i>	+	+	0
<i>B. cholerae</i>	+	+	0
<i>B. proteus</i>	+	+	+
<i>B. paratyphi A</i>	+	+	+
<i>B. paratyphi B</i>	+	+	+
<i>B. coli</i>	+	+	+

Wird von *Bacillus sporogenes* unter Bildung von Säure angegriffen³⁾.

Durch *Bacillus phenologenes* wird in Peptonwasser mit Fructose Säure gebildet⁴⁾. Bei der Einwirkung von *Lactobacillus pentaaceticus* entsteht Mannit, Essigsäure, Milchsäure und Kohlensäure⁵⁾. *Drusestreptokokkus* spaltet Fructose unter Bildung von Säure⁶⁾. Wird durch *Bacillus prodigiosus* bei der Bildung und Vergärung von Ameisensäure weniger gut ausgenutzt als Glucose⁷⁾. Wird durch *Bacillus acetaethylicus* unter Acetonbildung vergoren⁸⁾. *Bacterium acetaethylicum* bildet aus 2proz. Fructoselösung unter Zusatz von 1% Pepton und 2% CaCO₃ zur Bindung entstehender Ameisensäure 8—10% Aceton und 24—25% Alkohol⁹⁾. Die Symbioten der Säugetiere und Vögel bewirken die Umwandlung von Fructose in geeigneten Nährmitteln, wobei u. a. Acetylmethylcarbinol $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, zuweilen auch 2, 3-Butylenglykol gebildet wird¹⁰⁾. *Bacterium mannitopoeum*, *Bact. Gayoni*, *Bact. intermedium* und *Bact. gracile* zersetzen Fructose stark¹¹⁾. Die Kohlensäure bildende Milchsäuremikroben erzeugen aus Fructose Mannit und eine größere Menge flüchtiger Säuren¹²⁾. Ein dem *Aspergillus glaucus*

¹⁾ A. Paillot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **163**, 531—534 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 260.

²⁾ A. Besson, A. Ranque u. Ch. Senez, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 930—933 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 663.

³⁾ E. Vaucher u. F. Guérin, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 362—364 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 379.

⁴⁾ Albert Berthelot, Annales de l'Inst. Pasteur **32**, 17—36 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 130.

⁵⁾ W. H. Peterson u. E. B. Fred, Journ. of Biolog. Chem. **41**, 431 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 669.

⁶⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **76**, 111—117 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

⁷⁾ Hartwig Franzen u. F. Egger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **90**, 311—354 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2010.

⁸⁾ John H. Northrop, Lauren H. Ashe u. James H. Senior, Journ. of Biolog. Chem. **39**, 1 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 695.

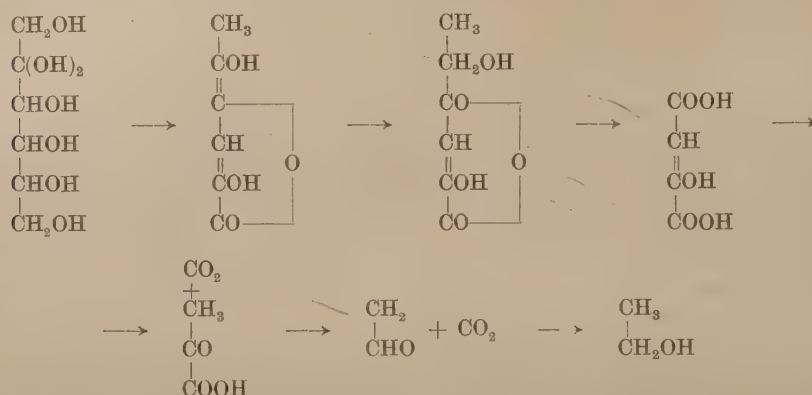
⁹⁾ John H. Northrop, Lauren H. Ashe u. R. R. Morgan, Journ. of industr. a. engin. chem. **11**, 723—727 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 718.

¹⁰⁾ Paul Portier u. Henri Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **167**, 94—96 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 834.

¹¹⁾ H. Müller-Thurgau u. A. Osterwalder, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt. **48**, I [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 224.

¹²⁾ P. van Seenberge, Annales de l'Inst. Pasteur **34**, 803—870 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 296.

ähnlicher Pilz entwickelt lebhaft Gärung in der Lösung von Fructose. F. Traetta-Mosca nimmt folgende Phasen bei dieser Gärung von Fructose an¹⁾:



Über neuere Untersuchungen siehe bei Rohrzucker S. 575.

Versuche über die Phosphatgärung von Glucose-Fructose haben Euler und Svanberg angestellt²⁾. Bei Fructose vermindert Acetaldehyd in einer Mischung des Zuckers mit Phosphat und Hefesaft oder Zymin die für Erreichung des Gärungsmaximums erforderliche Zeit, ohne aber dieses Maximum wesentlich zu erhöhen³⁾.

Derivate (Bd. II, S. 365; Bd. VIII, S. 184). **Thalliumfructosat**⁴⁾. Amorph, ziemlich beständig. — Konnte bei niedriger Temperatur mit Acetojodglucose nicht umgesetzt werden.

Fructosehalocalciumverbindungen⁵⁾. Ein Verfahren zur Herstellung von Halocalciumverbindungen hat Ritsert⁵⁾ beschrieben, indem er die Calciumhalogenide auf Fructose in Gegenwart von wenig Wasser einwirken läßt. Ein Beispiel ist die Darstellung von Chlorcalciumfructose⁵⁾.

Fructosylchlorid, Lävulosylchlorid⁶⁾. Entsteht beim Verdampfen der Lösung von Fructosan in konzentrierter Salzsäure. — Krystalle. —

Fructosemonophosphorsäure $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \cdot \text{PO}_4\text{H}_2$ ⁷⁾. Das Monophosphat wurde in Form des Ca- und Ba-Salzes isoliert. Die Ca-, Ba-, Mg und Zn-Salze sind löslich, das Ca-Salz zeigt in wässriger Lösung eine ganz schwache alkalische Reaktion (Lackmus). $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ erzeugt einen geringen, Bleiessig einen kräftigen Niederschlag. Die Salze reduzieren Fehlingsche Lösung in der Wärme kräftig. Der noch vorhandene Phosphorsäurerest wird erst nach längerem Kochen mit Säure oder Alkali abgespalten. Sie gibt mit Phenylhydrazin und substituierten Phenylhydrazinen schön krystallisierende Verbindungen⁷⁾. Fructosemonophosphorsäure wird nach einem patentierten Verfahren⁸⁾ aus Fructosediphosphorsäure durch verdünnte Säuren dargestellt. Sie liefert mit Phenylhydrazin ein in groben Büscheln oder Drusen ausfallendes Osazon: $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{O}_7\text{N}_6\text{P}$. Schmelzpunkt 153° ⁸⁾. Fructosemonophosphorsäure wird wie die synthetische Verbindung von Neuberg und Kretschmer⁹⁾ auch durch lebende Hefen vergoren⁹⁾.

¹⁾ F. Traetta-Mosca, Ann. chim. appl. **1**, 477—492 [1914]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 310.

²⁾ Hans v. Euler u. Olof Svanberg, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 3, 28 S. [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1060.

³⁾ A. Harden u. F. R. Henley, Biochem. Journ. **15**, 175 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 233.

⁴⁾ Karl Freudenberg u. Gertrud Uthemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 1509 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 866.

⁵⁾ Eduard Ritsert, D.R.P. Kl. 120 305 367 v. 16. Sept. 1915 [30. Apr. 1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 977.

⁶⁾ Amé Pictet u. Joseph Reilly, Helv. chim. acta **4**, 613 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 944.

⁷⁾ Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **88**, 432—436 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 443.

⁸⁾ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D.R.P. 334 250 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 961.

⁹⁾ Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **36**, 5 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1591; Biochem. Zeitschr. **88**, 432—436 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 443.

Komplexes Eisensalz der Fructosemonophosphorsäure. Ist ein braunes, in Wasser mit tiefbrauner Farbe sehr leicht lösliches Pulver, enthält 5,27% P, 9,87% Na und 14,11% Fe. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch, der P ist organisch gebunden¹⁾.

Fructosediphosphorsäure. Über die Bildung und Bedeutung der Fructosediphosphorsäure im Stoffwechsel der Hefe²⁾. Durch Überführung der beispielsweise durch Einwirkung von Metaphosphorsäureestern auf Fructose erhältlichen Fructosediphosphorsäure in ihr neutrales Calciumsalz gelangt man zu einem Produkt, das trotz seiner Schwerlöslichkeit vom Organismus glatt resorbiert wird³⁾. Gibt nach $\frac{1}{2}$ —1stündigem Kochen ihres Ca-Salzes mit verdünnter HCl, Oxalsäure oder H_3PO_4 oder des Ba-Salzes mit verdünnter H_2SO_4 teilweise das Monophosphat⁴⁾.

Komplexes Eisensalz der Fructosediphosphorsäure. Ist ein dunkelbraunes, in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion sehr leicht lösliches Pulver, mit einem Gehalt von 6,26% P, 11,48% Na und 15,12% Fe. Mit Magnesiamischung ist der P nicht nachweisbar¹⁾.

Triacetylfructose⁵⁾. Aus 50 g Fructose 250 ccm Essigsäureanhydrid und 4,5 g Zinkchlorid bei 0° neben der krystallisierten Tetraacetylfructose. — Gelblicher Sirup, $[\alpha]_D = -20,42^\circ$ in Chloroform. Reduziert Kaliumpermanganatlösung sofort.

Methyltriacetylfructose⁵⁾ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2(\text{OCH}_3)(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_3$. — Entsteht beim Methylieren von Triacetylfructose mit Methyljodid und Silberoxyd. Farbloser Sirup: $[\alpha]_D = -21,96^\circ$ ($c = 2,504$ in Chloroform). — Reduziert Fehlingsche Lösung.

β -Tetraacetylfructose resultiert in geringer Menge (0,18 g) durch Erhitzen von 5 g α -Pentaacetylfructose in 500 ccm Wasser im Autoklaven auf 106° für eine Stunde⁶⁾.

β -Äthyltetraacetylfructose⁶⁾ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_4(\text{OC}_2\text{H}_5)$. 20 g gepulverte Tetraacetylfructose werden mit 75 g frisch bereitetem Ag_2O und 128 g Äthyljodid unter Rückfluß auf 50° erwärmt. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wird zwei Stunden auf dem Wasserbade gekocht, abdestilliert und der Rückstand mit Äther extrahiert. Umkrystallisieren aus Petroläther. Schmelzpunkt 83° ; $[\alpha]_D^{20} = -127,6^\circ$ (in Chloroform).

Fructosepentaacetat⁷⁾ 40 g sehr reine Fructose werden in 240 ccm Essigsäureanhydrid mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure in eine Kältemischung gestellt. Nach 1 Stunde wird mit Eiswasser versetzt, neutralisiert und filtriert, der Niederschlag auf dem Filter mit Chloroform gewaschen und das Filtrat mit Chloroform extrahiert. Die eingeeengte Lösung wird durch Luftstrom völlig von Chloroform befreit. — Nach gutem Trocknen im Exsiccator beginnt die Ausscheidung von Krystallen des d-Fructosepentaacetats $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_5$. — Krystallisiert aus Äther in farblosen, geruchlosen Krystallen von bitterem Geschmack, Schmelzpunkt $108-109^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -120,9^\circ$ (2,5 g Substanz in 50 ccm Chloroform, in 2 dm-Rohr). — Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Petroläther, leichtlöslich in Benzol, Chloroform, Äther und Alkohol. Die Löslichkeit in Äther und Alkohol ist größer als die des Fructosetetraacetates. — Bei 0° wird leicht durch $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge verseift. Aus Benzol Krystalle mit 1 Mol. Krystallbenzol.

α -d-Fructosepentaacetat⁸⁾ $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_5$. 40 g Fructosetetraacetat werden in 600 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und 2 g Zinkchlorid zugefügt. Die Drehung beträgt anfänglich $-85,6^\circ$ und ist nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur konstant $+9,5^\circ$. Das Gemisch wird mit dem gleichen Volumen kalten Wassers mehrere Stunden in der Kälte gerührt und, wie oben beschrieben, wieder verarbeitet. Der erhaltene Sirup wird mit absolutem Alkohol versetzt und durch öfteres Rühren zur Krystallisation gebracht. Die Verbindung bildet farblose geruchlose Krystalle von bitterem Geschmack; Schmelzpunkt 70° ; das Drehungsver-

¹⁾ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D.R.P. 338 735 Kl. 12o v. 1. Juni 1918; ausg. 30. Juni 1921; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1223.

²⁾ Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **103**, 320—335 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 17.

³⁾ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D.R.P. Kl. 12o Nr. 302 094; Chem. Centralbl. **1918**, I, 249.

⁴⁾ Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **88**, 432—436 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 443.

⁵⁾ Ettie Stewart Steele, Journ. Chem. Soc. London **113**, 257 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 608.

⁶⁾ D. H. Brauns, Journ. of Amer. Chem. Soc. **42**, 1846—1854 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 73.

⁷⁾ C. S. Hudson u. D. H. Brauns, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 1283 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 322.

⁸⁾ C. S. Hudson u. D. H. Brauns, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 2736 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 604.

mögen in Chloroformlösung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +34,75^\circ$ (2 g Substanz gelöst in 25 ccm Chloroform). — Aus den Mutterlaugen werden Krystalle von den Schmelzpunkten $64-65^\circ$ und $55-56^\circ$ und $[\alpha]_D = -7,8^\circ$ bzw. -19° erhalten, wahrscheinlich liegen Gemische der α - und β -Modifikationen vor. — Die Isolierung von Zwischenprodukten durch Unterbrechung der Reaktion ist nicht gelungen. In geringer Ausbeute ist α -Fructosepentaacetat auch direkt aus Fructose mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid erhalten worden. In Gegenwart von Pyridin entsteht die gleiche Verbindung¹⁾.

Entsteht aus d-Fructosetetraacetat mit Zinkchlorid und Essigsäureanhydrid. $[\alpha]_D^{20} = +34,75^\circ$ in Chloroform. Schmelzpunkt 70° . — Rhombisch bisphenoidisch²⁾.

β -d-Fructosepentaacetat¹⁾. Entsteht bei der Oxydierung von 20 g Fructosetetraacetat mit 120 ccm Essigsäureanhydrid und 5 ccm konz. Schwefelsäure in der Kälte. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden wird unter Kühlen mit Eiswasser verrührt. Der Schmelzpunkt der Verbindung beträgt 108 bis 109° . — Beide Pentaacetate der Fructose werden bei der Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessiglösung teilweise verseift, aber der Rest wird unverändert zurückgenommen. — Eine Bromierung findet nicht statt¹⁾.

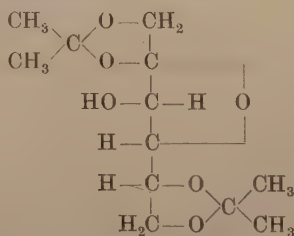
Entsteht aus d-Fructosetetraacetat bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid. $[\alpha]_D^{20} = -120,9^\circ$ in Chloroform; $[\alpha]_D^{20} = -105,5^\circ$ in Benzol. Aus Benzol krystallisiert die Verbindung mit 1 Mol. Krystallbenzol. — Rhombisch bisphenoidisch²⁾.

α -Chlortetraacetylfructose $C_6H_7O(C_2H_3O_2)_4Cl$. Bildung aus 60 g β -Tetraacetylfructose in 180 ccm trockenem Chloroform und 15 g Aluminiumchlorid + 38 g Phosphorpentachlorid. Sehr instabile Krystalle, die sich nur in Benzollösung im Eisschrank halten. Schmelzpunkt 83° . $[\alpha]_D^{20} = -160,9^\circ$. Geruchlos, schwach bitter schmeckend. Mit Ausnahme von Wasser und Petroläther in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich³⁾.

Im Lichte, bei Zimmertemperatur geht sie in die β -Verbindung über. Krystallisiert aus Äther bei 0° in rhombischen, wahrscheinlich bisphenoidischen Krystallen, $a : b : c = 0,9759 : 1 : 0,3284$. 0,1 n-Lauge spaltet aus der α -Verbindung bei 0° alles Chlor ab, aus der β -Verbindung nicht⁴⁾. Schmeckt intensiv bitter.

β -Chlortetraacetylfructose $C_6H_7O(C_2H_3O_2)_4Cl$. 60 g β -Tetraacetylfructose werden in 180 ccm trockenem Chloroform unter Eiskühlung unter Luftabschluß mit 40 g PCl_5 versetzt. Nach 15 Minuten ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsgemisch wird mit Eiswasser ausgewaschen und mit Natriumbicarbonat neutralisiert. Die eingeeengte Chloroformlösung ergibt beim Versetzen mit Alkohol Krystalle, die aus heißem absolutem Alkohol schöne, große, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 108° ergeben. Geruch- und geschmacklos, stabil. $[\alpha]_D^{20} = +45,3^\circ$ (in Chloroform³⁾). Beim Umkrystallisieren aus Alkohol bildet es nur wenig Äthylacetat, aus Benzol umkrystallisiert färbt sich die Substanz schwach violett. Große, sehr glänzende, kurz pyramidische Säulen, die abgesehen von geringerer Entwicklung der Länge im Aussehen mit denen der α -Verbindung übereinstimmen, rhombisch-bisphenoidisch, $a : b : c = 1,7478 : 1 : 0,7112$ ⁴⁾.

Di-acetonfructose⁵⁾. Konstitution:



Ist gegenüber Permanganat ziemlich beständig⁵⁾.

¹⁾ C. S. Hudson u. D. H. Brauns, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 2736 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 604.

³⁾ F. M. Jaeger, Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **26**, 187 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 183.

²⁾ D. H. Brauns, Journ. of Amer. Chem. Soc. **42**, 1846—1854 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 73.

⁴⁾ F. M. Jaeger, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **29**, 150—155 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 992.

⁵⁾ P. Karrer u. O. Hurwitz, Helv. chim. acta **4**, 728 [1921].

Acetyl-monoaceton-fructose¹⁾ $C_6H_9O_6(C_3H_6)(C_2H_3O) = C_{11}H_{18}O_7$ (262,14). 10 g Acetyl-diaceton-fructose werden in 40 cm Alkohol gelöst und bei 40° mit 40 cm 3 n-Schwefelsäure von der gleichen Temperatur versetzt. Die klare Mischung bleibt eine Stunde bei derselben Temperatur, wird dann mit reinem Bariumcarbonat gegen Kongo neutralisiert, abfiltriert, der Niederschlag nochmals mit warmem Alkohol ausgelaugt und die vereinigten Filtrate unter geringem Druck völlig verdampft. Der Rückstand ist farblos und krystallinisch. Ausbeute 7,3 g, entsprechend 84% der Theorie. Er wird aus warmem Essigäther umkrystallisiert.

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{-7,00 \cdot 1,7447}{1 \cdot 0,0840 \cdot 0,8052} = -180,6^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Die Substanz schmilzt nach geringem Sintern bei 154—155° (korr.). Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, schwerer in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen in warmem Benzol und Tetrachlorkohlenstoff werden beim Abkühlen gallertig. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert.

Durch stärkere Hydrolyse, z. B. durch Erhitzen mit 2 n-Schwefelsäure auf 70°, wird die Acetonverbindung ziemlich rasch in ein Produkt umgewandelt, das Fehlingsche Lösung stark reduziert. Es wird vermutet, daß hierbei zuerst die freie Monoacetyl-fructose gebildet wird, die allerdings durch weitere Hydrolyse in Fructose übergehen kann. Es ist bisher nicht gelungen, das Acylderivat in reinem Zustand zu isolieren.

Acetyl-diaceton-fructose²⁾ = **3-Acetyl-di-acetonfructose**³⁾ $C_6H_7O_6(C_3H_6)_2 \cdot C_2H_3O = C_{14}H_{22}O_7$ (302,18). 10 g gepulverte und trockene Diaceton-fructose werden mit einer auf 0° gekühlten Mischung von 76 g (2,5 Mol.) trockenem Pyridin und 4,7 g (12 Mol.) destilliertem Essigsäureanhydrid bis zur Lösung geschüttelt und verschlossen 14 Stunden bei 0° aufbewahrt. Gießt man die gelbliche Mischung in dünnem Strahl unter Umrühren in 100 cm Eiswasser, so scheidet sich ein dickes Öl ab, das bald krystallinisch erstarrt. Die abgesaugte Masse wird in 100 cm warmem Ligroin (Siedepunkt 70—75°) gelöst, nach dem Abkühlen zum völligen Entfernen des Pyridins mit 30 cm 4 n-Schwefelsäure kurz geschüttelt und die abgehobene Ligroinlösung auf etwa die Hälfte eingedampft. Beim Kühlen in Kältemischung krystallisiert die Acetyl-diaceton-fructose in farblosen, spießartigen Nadeln oder harten Walzen. Ausbeute 8,6 g oder 74% der Theorie.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-6,56 \cdot 1,7977}{1 \cdot 0,0832 \cdot 0,8040} = -176,3^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Die Substanz schmilzt bei 76—77°. Sublimiert im Vakuum leicht und läßt sich auch bei gewöhnlichem Druck, in kleiner Menge, destillieren. Geschmack bitter. Sie löst sich in heißem Wasser in nicht unerheblicher Menge und krystallisiert in der Kälte teilweise in langen glänzenden Nadeln. Eine weitere Menge läßt sich durch Kochsalz fällen. Sie löst sich leicht in den gewöhnlichen organischen Solvenzien mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin. Auch von den letzteren wird sie in der Wärme ziemlich leicht gelöst und krystallisiert daraus in farblosen, ziemlich starken Nadeln. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

Triacetyl-monoaceton-fructose⁴⁾ = **3, 4, 5-Triacetylmonoaceton-fructose**²⁾ $C_6H_7O_6(C_3H_6)(C_2H_3O)_3 = C_{15}H_{22}O_9$ (346,18). 10 g trockene Acetyl-monoaceton-fructose werden mit einem auf 0° gekühlten Gemisch von 11,2 g (3,7 Mol.) trockenem Pyridin und 8,6 g (2,2 Mol.) Essigsäureanhydrid bis zur Lösung geschüttelt und 14 Stunden bei 0° aufbewahrt. Gießt man dann die klare Lösung in feinem Strahl in 100 cm $\frac{n}{4}$ -Schwefelsäure, so fällt ein zähes Öl aus, das bald krystallinisch erstarrt. Es wird scharf abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und in 500 cm heißem Wasser gelöst. Beim Abkühlen krystallisiert ein Teil der Substanz. Die unter geringem Druck verdampfte Mutterlauge gibt eine zweite Krystallisation. Ausbeute 9,4 g oder 71% der Theorie.

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{-5,83 \cdot 1,0644}{1 \cdot 0,0575 \cdot 0,8002} = -134,9^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Die Substanz schmilzt nach geringem Sintern bei 99—101° (korr.) und destilliert bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung. Sie krystallisiert aus Wasser in farblosen Prismen, die vielfach zentrisch verwachsen sind. Sie löst sich leicht in den üblichen organischen

¹⁾ E. Fischer u. Hartmut Noth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 345 [1918].

²⁾ P. Karrer u. O. Hurwitz, Helv. chim. acta **4**, 732 [1921].

³⁾ E. Fischer u. Hartmut Noth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 344 [1918].

⁴⁾ E. Fischer u. Hartmut Noth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 346 [1918].

Solvenzien, mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin, in denen sie etwas schwerer löslich ist. Sie schmeckt sehr bitter und reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

Benzoyl-monoaceton-fructose¹⁾ $C_6H_5O_6(C_3H_6) \cdot C_7H_5O = C_{16}H_{20}O_7$ (324,16). Wird eine Lösung von 8 g Benzoyl-diaceton-fructose in 20 ccm Aceton mit 6 ccm n-Salzsäure versetzt, so bilden sich zwei Schichten, die sich beim Erwärmen auf 50° klar mischen. Gibt man, immer bei 50°, nach 10 Minuten 4 ccm n-Salzsäure, nach weiteren 10 Minuten nochmals 4 ccm n-Salzsäure zu und läßt abkühlen, so entsteht ein dicker Brei von feinen Nadelchen. Sie werden nach dem Abkühlen in Eis abgesaugt. Aus der Mutterlauge erhält man durch Verdunsten des Acetons noch eine erhebliche Menge. Die Gesamtausbeute an dieser ziemlich reinen Substanz beträgt 6,8 g oder 95% der Theorie. An Stelle von Aceton kann man bei obigem Versuch auch Alkohol als Lösungsmittel anwenden. Die Substanz läßt sich leicht reinigen durch Umkrystallisieren aus warmem Aceton, Methyl- oder Äthylalkohol.

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{-2,41^\circ \cdot 3,2626}{2 \cdot 0,0326 \cdot 0,7953} = -151,64^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Der Schmelzpunkt ist nicht ganz konstant. Im Capillarrohr aus Jenaer Glas sintert sie von etwa 185° (korr.) in wachsendem Maße und schmilzt bei 202—204 (korr.). Sie schmeckt sehr bitter. Sie löst sich in kaltem Wasser äußerst schwer, in warmem etwas mehr. Von heißem Alkohol wird sie leicht aufgenommen, aber in der Kälte scheidet schon die 5proz. Lösung viel Krystalle ab. Leichter ist sie in kaltem Aceton löslich. Sie löst sich schwer in Petroläther, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, leichter in Chloroform, warmem Benzol und Eisessig, sehr leicht in Pyridin. Sie reduziert die Fehlingsche Lösung nicht und reagiert gegen Lackmus neutral.

Die Benzoyl-monaceton-fructose läßt sich, ebenso wie das entsprechende Glucosederivat, leicht weiter benzoylieren. Dabei entsteht ein Produkt von der Zusammensetzung der Tribenzoyl-monaceton-fructose.

p-Brombenzoyl-monaceton-fructose²⁾ $C_6H_5O_6(C_3H_6) \cdot C_7H_4OBr = C_{16}H_{19}O_7Br$ (403,07). 25 g p-Brombenzoyl-diaceton-fructose werden in 25 ccm Aceton gelöst, mit 15 ccm n-Salzsäure versetzt und so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die entstandene Trübung wieder verschwunden ist. Man fügt dann weitere 10 ccm n-Salzsäure zu und erwärmt von neuem bis zur Klärung. Wird das Aceton bei ungefähr 50° langsam verdunstet, so krystallisiert die p-Brombenzoyl-monaceton-fructose allmählich. Schließlich wird auf 0° abgekühlt. Die Ausbeute beträgt dann 2,1 g oder 92% der Theorie.

Zur Analyse wird das Rohprodukt mit Äther gewaschen, dann zweimal aus warmem Methylalkohol umkrystallisiert, abermals mit Äther gewaschen und schließlich bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

Die Substanz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Sie sintert im Jenaer Capillarrohr schwach von etwa 203° ab und schmilzt zwischen 222—225° (korr.). Sie ist in Wasser äußerst wenig löslich, auch schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin, ziemlich leicht in Essigäther und noch leichter in Alkohol, Aceton und Pyridin. Zum Umkrystallisieren eignen sich Methylalkohol und Essigäther.

Benzoyl-diacetyl-monaceton-fructose³⁾ $C_6H_7O_6(C_2H_3O)_2 \cdot C_7H_5O = C_{20}H_{24}O_9$ (408,19). 5 g trockene Benzoyl-monaceton-fructose werden in 6 g trockenem Pyridin (4,9 Mol.) und 3,8 g destilliertem Essigsäureanhydrid (2,4 Mol.) durch kurzes Erwärmen auf 40° gelöst, sofort wieder abgekühlt und 18 Stunden im Eisschrank verschlossen aufbewahrt. Dann gießt man die Mischung in dünnem Strahl unter gutem Rühren in 100 ccm Eiswasser und arbeitet unter Erneuerung des Wassers das abgeschiedene Öl kräftig durch, bis es zähe und fadenziehend wird. Zur Entfernung der letzten Pyridinreste kann man das Öl mit 150 ccm Ligroin (Siedepunkt 90°) und 10 ccm Essigäther aufnehmen und mit 1proz. Schwefelsäure (50 ccm) schnell durchschütteln. Die Lösung wird dann abgehoben, filtriert und im Vakuum zur Hälfte eingedampft. Beim langen Stehen scheiden sich Krystalle ab. Rascher erfolgt die Krystallisation beim Impfen aber auch hier muß man mehrere Tage stehen lassen, und selbst dann läßt die Ausbeute an krystallisierter Substanz zu wünschen übrig. Nebenher entsteht ein Sirup. Die aus Blumenkohl ähnlichen Aggregaten bestehende Krystallmasse wird abgepreßt und aus warmem Ligroin (Siedepunkt 90°) umkrystallisiert.

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{-5,34^\circ \cdot 1,2071}{1 \cdot 0,0604 \cdot 0,8054} = -132,5^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

¹⁾ E. Fischer u. Hartmut Noth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 340 [1918].

²⁾ E. Fischer u. Hartmut Noth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 343 [1918].

³⁾ E. Fischer u. Hartmut Noth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 346 [1918].

Die Substanz sintert gegen 75°, schmilzt bei 77—78° und läßt sich schon bei gewöhnlichem Druck in geringer Menge destillieren. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht und schmeckt bitter. Während sie sich in Wasser nur sehr schwer löst, ist sie in den üblichen organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Petroläther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich.

Benzoyl-diaceton-fructose¹⁾ $C_6H_7O_6(C_3H_6)_2C_7H_5O = C_{19}H_{24}O_7$ (364,19). Wenn man 10 g trockene Diaceton-fructose in 6,5 g trockenem Chinolin (13 Mol.) und 5,9 g Benzoylchlorid (1,1 Mol.) unter gelindem Anwärmen löst und bei 70° gut verschlossen aufbewahrt, so erstarrt die rötlich gewordene Flüssigkeit binnen 1 $\frac{3}{4}$ Stunden zu einer festen Masse. Nach weiterem zweistündigem Erhitzen riecht sie nur noch schwach nach Benzoylchlorid. Der abgekühlte Krystallkuchen wird nun durch Schütteln mit 20 ccm Wasser und 40 ccm Äther gelöst, die abgehobene ätherische Lösung nacheinander mit 50 ccm 1-proz. Schwefelsäure, 50 ccm 1-proz. Kaliumcarbonatlösung und 150 ccm Wasser durchgeschüttelt und durch Natriumsulfat getrocknet. Nachdem der Äther unter vermindertem Druck entfernt ist, bleiben 13,6 g eines gelblichen, schwach nach Benzoylchlorid riechenden Öles zurück, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Zur Entfernung des öligen Teiles wird der Krystallbrei hydraulisch gepreßt, wobei der noch anhaftende Geruch nach Benzoylchlorid verschwindet. Man erhält so 12,8 g Rohprodukt oder 91% der Theorie. An Stelle von Chinolin läßt sich bei obigem Verfahren auch trockenes Pyridin verwenden, und die Ausbeute ist noch etwas besser. Da die Reaktion anfänglich unter starker Erwärmung vor sich geht, so ist es nötig, sie durch Kühlung oder durch Zugabe von etwas trockenem Chloroform zu mäßigen. Das Rohprodukt wird aus der sechsfachen Menge heißem Ligroin (Siedepunkt 90°) unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Die Gesamtausbeute an reiner, zweimal umkrystallisierter Substanz beträgt 10,2 g entsprechend 73% der Theorie.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-5,68^\circ \cdot 1,9223}{1 \cdot 0,0844 \cdot 0,8024} = -161,2^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Die Benzoyl-diaceton-fructose schmilzt nach geringem Sintern bei 107—108° (korr.) und destilliert bei vorsichtigem Erwärmen im Hochvakuum unzersetzt. Sie schmeckt schwach bitter. In kaltem Wasser löst sie sich kaum, in warmem schwer. Sie ist leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin. Sie reduziert weder Fehlingsche Lösung, noch reagiert sie in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin.

Acetyl-dibenzoyl-monoaceton-fructose²⁾ $C_6H_7O_6(C_3H_6)(C_7H_5O)_2 \cdot C_2H_3O = C_{25}H_{26}O_9$ (470,21). Acetyl-monoaceton-fructose wird mit 2,3 Mol. Chinolin und 2,1 Mol. Benzoylchlorid 12 Stunden bei 55° aufbewahrt und die Masse in der gewöhnlichen Weise aufgearbeitet. Wenn der nach Entfernung des Äthers im Kolben bleibende Rückstand mit heißem Methylalkohol gelöst und bis zur Trübung mit Wasser versetzt wird, so krystallisiert die Substanz beim Abkühlen in scharfumrissenen Plättchen. Gesamtausbeute 70% der Theorie.

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{-21,34^\circ \cdot 2,0658}{2 \cdot 0,1023 \cdot 0,8014} = -269,4^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Die Substanz schmilzt nach geringem Sintern bei 108—109° (korr.). Sie ist in Wasser äußerst schwer löslich und wahrscheinlich deshalb auch geschmacklos. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin löst sie sich leicht.

p-Brombenzoyl-diaceton-fructose³⁾ = **3-p-Brombenzoyl-di-acetonfructose**⁴⁾ $C_6H_7O_6(C_3H_6)_2 \cdot C_7H_4OBr = C_{18}H_{23}O_7Br$ (443,14). 10 g Diaceton-fructose werden mit 6 g trockenem Chinolin und 8,9 g p-Brombenzoylchlorid 4 Stunden auf 70° erhitzt, wobei die ölige Mischung allmählich fest wird. Die Masse wird nun mit 20 ccm Wasser und 100 ccm Äther gelöst, die abgehobene ätherische Schicht erst mit 100 ccm 1-proz. Schwefelsäure, dann mit 100 ccm 1-proz. Kaliumbicarbonatlösung und schließlich mit Wasser gewaschen. Der Äther hinterläßt beim Verdampfen eine gelbliche, krystallinische Masse, die aus 150 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert wird. Die Ausbeute beträgt 14,9 g oder 87% der Theorie.

Die Substanz schmilzt nach geringem Sintern bei 136—137° (korr.). Sie ist leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und heißem Alkohol und krystallisiert daraus in Prismen oder Nadeln.

¹⁾ E. Fischer u. Hartmut Noth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 339 [1918].

²⁾ E. Fischer u. Hartmut Noth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 347 [1918].

³⁾ E. Fischer u. Hartmut Noth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 342 [1918].

⁴⁾ P. Karrer u. O. Hurwitz, Helv. chim. acta **4**, 732 [1921].

Acetyl-di-(p-brom-benzoyl)-aceton-fructose¹⁾ $C_6H_7O_6(C_3H_5)(C_7H_4OBr)_2 \cdot C_2H_3O = C_{25}H_{24}Br_2$ (628,03). Löst man 2 g Acetyl-monoaceton-fructose in 2,6 g trockenem Chinolin (2,6 Mol.), fügt 3,7 g p-Brom-benzoyl-chlorid (2,2 Mol.) zu und erwärmt auf 60°, so beginnt schon nach etwa einer halben Stunde eine Krystallisation, und nach 3 Stunden ist die Masse ganz fest geworden. Man löst in Wasser (10 cem) und Äther (40 cem), wäscht die abgehobene ätherische Schicht erst mit 2proz. Schwefelsäure (60 cem), dann mit 2proz. Kaliumbicarbonatlösung (75 cem) und endlich mit 100 cem Wasser. Wird schließlich die filtrierte ätherische Lösung verdampft, so bleibt die Acetyl-di-(p-brombenzoyl)-aceton-fructose in fast quantitativer Ausbeute krystallinisch zurück. Bei langsamem Abdunsten der ätherischen Lösung entstehen 1/2 cem große Krystalle.

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-23,53^\circ \cdot 2,8167}{2 \cdot 0,1408 \cdot 0,8171} = -288,0^\circ \text{ (in Aceton)}$$

Die Substanz schmilzt nach geringem Sintern bei 146–147° (korr.). Sie ist in Wasser kaum löslich und schmeckt nicht. Sie löst sich ziemlich leicht in Essigäther, Benzol und noch leichter in heißem Alkohol.

Tribenzoyl-fructose²⁾ $C_{27}H_{24}O_9$ (492,19). Für seine Darstellung werden 5 g Tribenzoyl-aceton-fructose in 40 cem Eisessig gelöst und 20 cem konzentrierte Salzsäure ($D = 1,19$) zugegeben. Dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus, der bei kurzem Erwärmen auf etwa 40° und tüchtigem Umschütteln wieder in Lösung geht. Man kühlt dann wieder auf Zimmertemperatur und läßt eine Stunde stehen. Man fügt Eis und Wasser zu, wobei ein zähes Öl ausfällt, extrahiert mit Äther, neutralisiert die ätherische Lösung durch Schütteln mit 25proz. Kaliumbicarbonatlösung, wäscht schließlich mit Wasser, schüttelt dann mit Tierkohle und verdampft die filtrierte, ätherische Flüssigkeit unter vermindertem Druck. Dabei bleibt eine farblose, amorphe, blasse Masse zurück. Ausbeute etwa 3,6 g oder 78% der Theorie.

Zur Reinigung löst man in etwa 40 cem kaltem Benzol und gießt in dünnem Strahl in 100 cem stark gekühlten Petroläther. Das abgeschiedene Öl wird nach Abgießen der Mutterlauge noch mit Petroläther durchgearbeitet, mit Äther gelöst und die mit etwas Tierkohle geklärte ätherische Flüssigkeit im Vakuum verdampft.

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-10,09^\circ \cdot 1,4182}{1 \cdot 0,0707 \cdot 0,8104} = -249,75^\circ \text{ (in Alkohol)}$$

Selbstverständlich können diese Zahlen keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, da die Einheitlichkeit der amorphen Substanz zweifelhaft ist. Sie zeigt auch keinen scharfen Schmelzpunkt, ist in Wasser sehr schwer, in den üblichen organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin, aber leicht löslich. Sie reduziert die Fehlingsche Lösung ungefähr so stark wie die entsprechende Menge Traubenzucker, nur muß man bei der Probe ebenso wie in ähnlichen Fällen durch kurze Verseifung mit kaltem, alkoholischem Alkali die Benzoylgruppen teilweise abspalten um dadurch die Substanz in Wasser löslich machen.

Tri-(p-brom-benzoyl)-aceton-fructose³⁾ = 3, 4, 5-Tri-(p-Brombenzoyl)-acetonfructose²⁾ $C_6H_7O_6(C_3H_5)(C_7H_4OBr)_3 = C_{30}H_{22}C_3Br_3$ (768,96). 10 g p-Brombenzoyl-monoaceton-fructose werden mit 8,3 g trockenem Chinolin und 12 g p-Brombenzoylchlorid 2 Stunden auf 75° erhitzt, dann die erstarrte Masse durch Schütteln mit Wasser und Äther gelöst, die abgehobene ätherische Schicht in der üblichen Weise mit Schwefelsäure und Kaliumcarbonat gewaschen, schließlich filtriert und verdunstet. Nach einmaliger Krystallisation aus etwa der achtfachen Menge heißem Alkohol beträgt die Ausbeute 16,5 g oder 86% der Theorie.

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-14,87^\circ \cdot 1,6132}{1 \cdot 0,0805 \cdot 0,8164} = -365,0^\circ \text{ (in Aceton)}$$

Die Substanz schmilzt bei 142–143° (korr.). Sie ist in Wasser fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Äther, Essigäther, Chloroform, Aceton, schwerer in kaltem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Petroläther.

Die durch Hydrolyse der Acetonverbindung mit Salzsäure in essigätherischer Lösung entstehende freie Tri-(p-brom-benzoyl)-fructose reduziert die Fehlingsche Lösung stark und bildet eine in Wasser schwer lösliche amorphe Masse. In den gebräuchlichen organischen

¹⁾ E. Fischer u. Hartmut Noth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 348 [1918].

²⁾ E. Fischer u. Hartmut Noth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 342 [1918].

³⁾ E. Fischer u. Hartmut Noth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 343 [1918].

Solvenzien, mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin, ist sie leicht löslich. Sie krystallisiert nicht.

Monogalloyl-fructose¹⁾ $C_6H_{11}O_6 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3 = C_{12}H_{16}O_{10}$ (332,13). Gibt man 5 g Galloyl-diaceton-fructose zu 50 ccm $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäure von 70°, so entsteht beim Umschütteln binnen wenigen Minuten eine klare Lösung, die $1\frac{1}{2}$ Stunden bei derselben Temperatur aufbewahrt wird. Nach dem Abkühlen auf 0° wird die schwach gelbliche Lösung mit n-Natronlauge neutralisiert und unter geringem Druck verdampft. Der Rückstand wird mit lauwarmem Alkohol mehrmals ausgezogen und die filtrierte Lösung unter vermindertem Druck abermals zur Trockne gebracht. Der farblose Rückstand ist schäumig und amorph. Die Ausbeute ist sehr gut.

Zur Krystallisation wird dieses Produkt in wenig warmem Propylalkohol gelöst, filtriert, im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz eingengt und an der Luft langsam verdunstet. Nach ungefähr zwei Tagen ist die ganze Masse in verfilzten Nadeln krystallisiert.

Zur Analyse wird hydraulisch abgepreßt, nochmals auf die beschriebene Weise aus Propylalkohol umkrystallisiert und wieder abgepreßt.

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{-3,86^\circ \cdot 2,2317}{1 \cdot 0,1054 \cdot 1,0169} = -80,4^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Beim Erhitzen im Capillarrohr tritt schon bei 110° Sinterung und bei 150—155° starkes Aufschäumen ein. Die Monogalloyl-fructose löst sich leicht in Wasser, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, Propylalkohol, Pyridin, schwer in Essigäther, Aceton, Benzol, Acetylentetrachlorid und ist in Äther, Petroläther und Chloroform fast unlöslich. Beim spontanen Eindunsten der acetonischen und wässerigen Lösungen entstehen feine Nadeln. Die wässrige Lösung schmeckt nur schwach bitter und reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen stark. Die alkoholische Lösung gibt mit einer 10 proz. alkoholischen Lösung von Kaliumacetat sofort einen farblosen amorphen Niederschlag, der beim Erwärmen zähflüssig wird. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung sehr starke Blaufärbung hervor. Eine 5 proz. wässrige Lösung gibt mit den wässerigen Lösungen von Pyridin, Chinin- und Brucinacetat oder auch einer 1 proz. Leimlösung keine Fällungen. In allen diesen Reaktionen gleicht die Monogalloyl-fructose der entsprechenden Monogalloyl-glucose. Sie unterscheidet sich aber von dieser durch die Gallertbildung mit Arsensäure. Versetzt man nämlich ihre 21 proz. alkoholische Lösung mit der gleichen Menge einer 10 proz. alkoholischen Lösung von Arsensäure, so gesteht die Mischung rasch zu einer dicken Gallerte. Auch bei Anwendung einer 10 proz. Lösung der Galloylverbindung ist die Gallertbildung noch deutlich, aber das Gemisch gesteht nicht mehr. Da die Monogalloyl-glucose die Erscheinung nicht zeigt²⁾, so ergibt sich, daß diese von kleinen Unterschieden der Zusammensetzung abhängig ist. In Einklang damit steht die Beobachtung, daß die Galloyl-diaceton-fructose die Gallertbildung auch nicht gibt.

Galloyl-diaceton-fructose³⁾ = **3-Galloyl-di-acetonfructose**⁴⁾ $C_6H_7O_6(C_3H_5)_2 \cdot C_7H_5O_4 = C_{19}H_{24}O_{10}$ (412,19). Die Verseifung der Acetylverbindung durch Alkali muß bei Luftabschluß erfolgen. Man übergießt 15 g gepulverte Triacetylgalloyl-diaceton-fructose in einem Kolben, durch den Wasserstoff geleitet wird, mit 140 ccm Alkohol und läßt, wenn alle Luft verdrängt ist, aus einem Tropftrichter binnen 10 Minuten 112 ccm 2n-Natronlauge unter starkem Umschütteln zutropfen. Dabei tritt nur sehr geringe Erwärmung ein. Die Substanz geht binnen wenigen Minuten in Lösung, und die Farbe der Mischung schlägt von grünlichgelb über gelb in braun um. Man fügt nun 95 ccm Wasser zu und läßt eine Stunde stehen, während dauernd ein Wasserstoffstrom das Gefäß durchstreicht. Schließlich wird auch noch in Wasserstoffstrom mit n-Schwefelsäure gegen Lackmus neutralisiert und dann der Alkohol ohne weitere Vorsichtsmaßregeln unter geringem Druck abdestilliert. Dabei scheidet sich ein Teil der Galloyl-diaceton-fructose als bräunlicher Sirup ab. Sie wird mit Essigäther extrahiert, diese Lösung abgehoben, mit wenig Wasser gewaschen, filtriert und unter geringem Druck verdampft. Dabei bleibt ein amorpher, bräunlicher Rückstand. Übergießt man ihn mit 60 ccm Chloroform, so geht er allmählich in Lösung, aber schon nach kurzer Zeit findet die Abscheidung

¹⁾ E. Fischer u. Hartmut Noth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 350 [1918].

²⁾ E. Fischer u. M. Bergmann, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. **1916**, 571; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 298 [1918].

³⁾ E. Fischer u. Hartmut Noth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 349 [1918].

⁴⁾ P. Karrer u. O. Hurwitz, Helv. chim. acta **4**, 732 [1921].

eines mikrokristallinen Niederschlages statt. Wenn die ganze amorphe Masse in dieser Weise umgewandelt ist, wird der Krystallbrei abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Bei Verarbeitung der Mutterlauge beträgt die Ausbeute 10,8 g oder 94% der Theorie.

Zur Reinigung werden 9 g in 45 ccm Essigäther gelöst und die filtrierte Flüssigkeit mit 100 ccm Petroläther vermischt. Läßt man diese Flüssigkeit nach Eintragen von Impfkristallen langsam verdunsten, so scheiden sich allmählich mikroskopische Nadelchen ab, die meist zu Aggregaten verwachsen sind.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-5,75^\circ \cdot 2,2569}{1 \cdot 0,1130 \cdot 0,8131} = -141,24^\circ \text{ (in Aceton).}$$

Die Substanz hat keinen konstanten Schmelzpunkt. Sie sintert im Capillarrohr aus Jenaer Glas von ungefähr 180° und schmilzt unter gelinder Bräunung bei 199—200° (korr.). Sie schmeckt sehr bitter und schwach adstringierend. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Essigäther, Äther, schwerer in Chloroform, Ligroin und kaltem Wasser, fast gar nicht in kaltem Benzol und Petroläther. Aus den meisten Lösungsmitteln kommt sie beim Verdunsten amorph heraus. Benzol- und Chloroformlösung geben allerdings Nadelchen, aber sie nehmen so wenig auf, daß sie für die praktische Krystallisation nicht geeignet sind. Löst man dagegen in Äther, fügt Chloroform zu und läßt dann im Exsiccator verdunsten, so findet im Laufe von einigen Tagen reichliche Krystallisation statt. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Farbe.

(Triacetyl-galloyl) - diaceton - fructose¹⁾ = 3 - (Triacetylgalloyl) - diacetonfructose²⁾
 $C_6H_7O_6(C_6H_6)_2[CO \cdot C_6H_2(C_6H_3O_2)_3] = C_{25}H_{30}O_{13}$ (538,24). 10 g Diaceton-fructose werden in 23 g trockenem Chloroform und 6,4 g trockenem Chinolin gelöst und nach Zusatz von 13,3 g pulverisiertem Triacetylgalloylchlorid³⁾ in verschlossener Flasche 60 Stunden auf 60° erwärmt. Jetzt wird die klare, schwach gelbliche Mischung mit 100 ccm 1 proz. Salzsäure durchgeschüttelt, die abgehobene Chloroformschicht noch mit Wasser gewaschen, dann filtriert und unter vermindertem Druck verdampft. Löst man den Rückstand in 300 ccm warmem trockenem Äther, so bleiben 2 g eines bräunlichen Pulvers zurück, das nicht näher untersucht wurde. Zur Zerstörung von Säureanhydrid, das bei der Reaktion entstehen kann, wird nun die filtrierte ätherische Lösung 20 Stunden mit der gleichen Menge Wasser auf der Maschine geschüttelt. Dabei entsteht eine Emulsion, zu deren Beseitigung man Essigäther zufügt. Die ätherische Schicht wird wiederholt mit je 100 ccm einer 2 proz. Kaliumbicarbonatlösung geschüttelt, um alle Säure zu entfernen, dann mit Wasser mehrmals gewaschen, filtriert und unter vermindertem Druck verdampft. Den zum Teil öligen Rückstand löst man in der 16fachen Menge (400 ccm) heißem Methylalkohol. Bei längerem Stehen scheiden sich aus der kalten methylalkoholischen Lösung gut ausgebildete Prismen ab. Es ist aber zweckmäßiger, erst die methylalkoholische Lösung unter vermindertem Druck auf etwa $\frac{1}{6}$ einzuziehen, wobei schon starke Krystallisation erfolgt. Bei Aufarbeitung der Mutterlauge beträgt die Ausbeute 14,3 gut krystallisierter Substanz oder 69% der Theorie.

$$\text{(Gehalt 5 \%)} \quad [\alpha]_D^{16} = \frac{-4,81^\circ \cdot 2,7549}{1 \cdot 0,1379 \cdot 0,8121} = -118,33^\circ \text{ (in Aceton).}$$

Die Substanz zeigt geringes Sintern von 154° ab und schmilzt bei 157—159° (korr.). Sie ist in Wasser fast unlöslich. Aus warmem Methylalkohol und Aceton krystallisiert sie in hübschen Prismen bzw. Nadeln. Sie ist leicht löslich in Essigäther und Benzol, sehr leicht in Chloroform, ziemlich schwer dagegen in kaltem Alkohol und Äther und fast unlöslich in Petroläther.

Monomethylfructose⁴⁾ = 3-Methylfructose²⁾.

Trimethyl-γ-fructose $C_6H_9O_3(OCH_3)_3$. Bildung durch Hydrolyse von Trimethylinulin in 10 proz. wässriger Oxalsäurelösung (1 : 100). Farbloser Sirup, Siedepunkt bei 0,37 mm 146°. $n_D = 1,4689$. Die wässrige Lösung reduziert neutrale Kaliumpermanganatlösung und Fehlingsche Lösung in der Kälte, ebenso ammoniakalische Silberlösung, aber nicht Sublimat.

¹⁾ E. Fischer u. Hartmut Noth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 348 [1918].

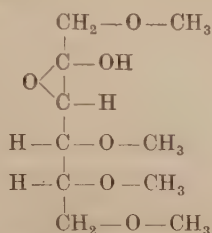
²⁾ P. Karrer u. O. Hurwitz, Helv. chim. acta **4**, 732 [1921].

³⁾ Emil Fischer, Max Bergmann u. Werner Lipschitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 55 [1918].

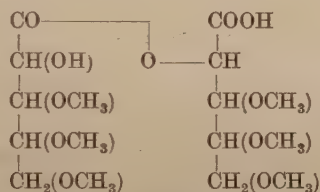
⁴⁾ Irvine, Hynd, Journ. Chem. Soc. **195**, 1220 [1909].

$[\alpha]_D^{25} = +30,51^\circ$ (in Wasser), $+28,18^\circ$ (in Alkohol), $+26,61^\circ$ (in Chloroform) und $+27,77^\circ$ — $+22,14^\circ$ (in Aceton)¹⁾.

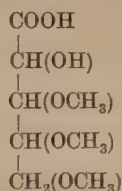
1, 4, 5, 6-Tetramethylfructose²⁾.



Entsteht bei der Hydrolyse von Heptamethylrohrzucker mit 0,4proz. Salzsäure bei 60° neben Trimethylglucose. — Bewegliche Flüssigkeit; Siedepunkt unter 0,32 mm $110-112^\circ$. Siedepunkt bei 13 mm 154° . — Brechungsexponent $n_D = 1,4545$. — $[\alpha]_D = +21,3^\circ$ in Methylalkohol; $[\alpha]_D = +31,7^\circ$ in Wasser. Reduziert in der Kälte Permanganat sehr leicht. — Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2 bei 60° ein **Semilactid**: $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_{11}$ folgender Konstitution:



wobei intermediär die Oxysäure folgender Konstitution entsteht:



Tetramethyl- γ -fructose. Bildung durch Hydrolyse von Tetramethyl- γ -fructosid mit 0,25proz. wässriger Salzsäure. Siedepunkt bei 10 mm $148,5^\circ$. $[\alpha]_D^{15} = +32,9^\circ$ (in Wasser) und $+15,5^\circ$ (in Alkohol)¹⁾.

d-Sorbinose (d-Sorbose) (Bd. II, S. 370).

Bildung: Ein verletzter Vogelbeerbaum hatte an der Wundstelle dickflüssiges Gummi und harzähnliche Massen abgeschieden; das frische Gummi war in warmem Wasser fast völlig klar löslich, ging aber beim Stehen in eine unlösliche, quellbare, harzähnliche Masse über; Zusammensetzung des aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällten Produktes ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) stark linksdrehend, wird durch siedenden Alkali unter Dunkelfärbung zersetzt. Durch ein Gemisch von frischem Saft der Blätter und Zweige des Vogelbeerbaums erfolgt eine glatte Hydrolyse zu Sorbinose ($[\alpha]_D^{20} = -42,9^\circ$; p-Bromphenylosazon, Schmelzpunkt 180°). Die gummöse Muttersubstanz ist als Sorban zu bezeichnen³⁾.

¹⁾ James Colquhoun Irvine u. Ettie Stewart Steele, Journ. Chem. Soc. London **117**, 1474—1489 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 728.

²⁾ Walter Norman Haworth, Journ. Chem. Soc. **117**, 199 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 42. — Walter Norman Haworth u. James Law, Journ. Chem. Soc. **109**, 1314 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1076.

³⁾ Edmund O. v. Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 2069—2077 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 575.

Physiologische Eigenschaften: Drusenstreptokokkus spaltet nicht Sorbose¹⁾. — In einer mit einer Spur Bakterien versetzten Sorboselösung wächst eine deutliche Spaltpilzvegetation²⁾. Die Symbioten der Säugetiere und Vögel bewirken die Umwandlungen von Sorbose in geeigneten Nährmitteln, wobei u. a. Acetylmethylcarbinol $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, zuweilen auch Butylenglykol gebildet wird³⁾. Sorbit wird durch *Acetobacter melanogenum* Beijerinck in Sorbose übergeführt⁴⁾. Unwirksamer Stoff bezüglich der Bildung von Harnstoff spaltendem Ferment durch Bakterien⁵⁾. Sorbose wird durch eine Hefe aus Apulien vergoren⁶⁾. Wurden glykogenarme Hundelebern mit Rinderblut durchströmt, welchem d-Sorbose zugesetzt war, so wurde in einem Fall aus diesem Zucker Milchsäure, und zwar d-Milchsäure gebildet, in zwei anderen Fällen nicht. Wurden durch Phlorrhizinvergiftung glykogenarm gemachte Lebern mit Ringerscher Lösung und gewaschenen Rinderblutkörperchen durchströmt und der Durchströmungsflüssigkeit d-Sorbose zugesetzt, so wurde letztere partiell in d-Glucose umgewandelt⁷⁾.

Wird bei der Durchströmung der durch Phlorrhizinvergiftung von Glykogen befreiten Hundeleber mit einer Verdünnung von Hundebloodkörperchen mit Ringerscher Lösung der Flüssigkeit d, l-Glycerinaldehyd zugefügt, so wird die Bildung von d-Sorbose gewaltig gesteigert⁸⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Durch Zugabe von Ammoniummolybdat steigt $[\alpha]_D$ von $-43,2$ auf $-36,3^\circ$ ⁹⁾. Säuredissoziationskonstante: $27,8 \cdot 10^{-13}$ ¹⁰⁾. Sorbose wird durch verdünnte Salpetersäure ($D = 1,2$) bei Zimmertemperatur nicht angegriffen¹¹⁾.

d,l-Sorbose (Bd. II, S. 373; Bd. VIII, S. 186).

Darstellung: Die d, l-Sorbose geht in der Regel in die späteren Fraktionen der Methylalkoholtrennung¹²⁾. Nur wenn sie der Menge nach überwiegt, erhält man manchmal gleich zu Anfang Krystallisationen von reiner Sorbose. Ihre Reindarstellung ist insofern etwas einfacher als die der d, l-Fructose, als man Reste von dieser durch Vergärung beseitigen kann. Nach dem Entweißen und Einengen der Gärflüssigkeit gibt der verbleibende Sirup beim Verreiben mit geeistem Methylalkohol sofort eine Krystallisation von reiner d, l-Sorbose, während die l-Fructose in Lösung bleibt.

Glucose (Bd. II, S. 373).

Vorkommen: Nach Pellet enthält Rohrzuckermelasse einen reduzierenden, von der Arabinose und Xylose verschiedenen Körper, der von Hefe nicht angegriffen wird und höchstwahrscheinlich Glucose ist¹³⁾.

Nachweis und Bestimmung: Zur Bestimmung der Glucose in Zuckermelasse werden 100 g Melasse auf 800 ccm verdünnt, mit 1,5 g Schwefelsäure angesäuert und mit 200 ccm Wasser

¹⁾ Vald. Adersen, *Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk.*, I. Abt. **76**, 111—117 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1915**, II, 87.

²⁾ Th. Bokorny, *Allgem. Brauer- u. Hopfen-Ztg.* **56**, 1645—1647 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 895.

³⁾ Paul Portier u. Henri Bierry, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **167**, 94—96 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 834.

⁴⁾ H. J. Waterman, *Chem. Weekblad* **10**, 718—730 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1913**, II, 1605.

⁵⁾ Martin Jacoby, *Biochem. Zeitschr.* **79**, 35—50 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 793.

⁶⁾ G. Mezzadrol, *Staz. sperim. agrar. ital.* **51**, 306—311 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, II, 506.

⁷⁾ Gustav Embden u. Walter Griesbach, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **91**, 251—286 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 421.

⁸⁾ Gustav Embden, Ernst Schmitz und Maria Wittenberg, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **88**, 210—245 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 559.

⁹⁾ G. Tanret, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **172**, 1363 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 821.

¹⁰⁾ L. Michaelis, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **46**, 3683—3693 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 345.

¹¹⁾ H. Kiliani, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **54**, 456—472 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 1019.

¹²⁾ Siehe bei der Synthese der dl-Fructose Ernst Schmitz, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **46**, 2327—2335 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1913**, II, 947. (Dieser Beitrag S. 530.)

¹³⁾ H. Pellet, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **163**, 274—276 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, II, 1123.

verriebene 50 g untergärrige Preßhefe vergoren. Glutose ist vollkommen unempfindlich gegen Hefe und auch gegen Schimmelpilze, kann daher in der vergorenen Flüssigkeit durch Kupferreduktion bestimmt werden¹⁾. Rohrzuckermelassen enthalten Glucose, Fructose, Mannose und Glutose. Die Bestimmung der Glutose geschieht nach der Vergärung der anderen Zucker²⁾. 7 Rohrzuckermelassen enthielten 3,20—4,96% Glutose, 2 Rübenzuckermelassen 0,10 und 0,16%. Gegenwart von Glutose beeinträchtigt die Bestimmung des Invertzuckers nach Pellet, da Glutose auch bereits bei so kurzem Erhitzen die Cu-Lösung reduziert³⁾.

Physiologische Eigenschaften: Die Glutose widersteht der Einwirkung von Schimmelpilzen, die sich bei sehr langem Stehen der gärenden Flüssigkeit (während 10—20 Tagen) bei gewöhnlicher Temperatur entwickeln⁴⁾.

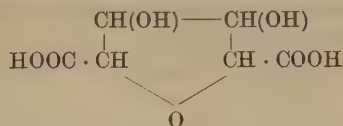
Physikalische und chemische Eigenschaften: Reduziert Methylenblau⁵⁾. Die aus Fructose dargestellte Glutose ist völlig optisch inaktiv, ihre Reduktionskraft ist die Hälfte der des Invertzuckers. Beim Behandeln mit verdünnter H_2SO_4 in der Wärme erhält man eine trübe, gelbbraune, rechtsdrehende Flüssigkeit. Behandelt man diese mit genügend starker Säure, so wird sie vollständig in huminartige Stoffe zerlegt, die gegenüber Cu-Lösung keine Reduktionskraft mehr haben⁶⁾.

Glutocose.⁶⁾

Neben der in den Zuckermelassen vorhandenen Glutose kommt darin anscheinend noch ein anderer, nach der Hydrolyse vergärrbarer Zucker, die Glutocose, vor⁶⁾.

Chitose (Bd. VI, S. 375; Bd. VIII, S. 186).

Physikalische Eigenschaften: Die Oxydation des Chitosesirups mit Salpetersäure führt zu einer Monocarbonsäure, die in Form eines gut krystallisierenden Cinchoninsalzes $C_6H_{10}O_6 \cdot C_{19}H_{23}N_2O$ vom Schmelzpunkt 200° isoliert wurde und als Hydrofuranderivat⁷⁾



aufgefaßt wird.

Derivate: Chitosazon⁷⁾ (?) $C_{18}H_{22}O_4N_4$. — Schmelzpunkt 202° unter Gasentwicklung. — Gelbe Nadeln aus 60proz. Alkohol. α_D für 0,2 g in 4 ccm Pyridin + 6 ccm absoluten Alkohol = 1° 12'.

Epichitose.⁸⁾

Mol.-Gewicht: 163,11.

Zusammensetzung: $C_6H_{10}O_5$.

Bildung: Bildet sich bei der Oxydation von Epichitosamin mit Quecksilberoxyd. —

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzpunkt 240° (korr.) unter Zersetzung. $[\alpha]_D^{25} = -96,0^\circ$ ohne Mutarotation.

¹⁾ H. Pellet, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **34**, 312—327 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 775.

²⁾ Pellet, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **34**, 312 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 775. — H. Pellet u. Ch. Müller, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **35**, 116—117 [1917]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 193; Ann. d. chim. analyt. appl. **22**, 43 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 248.

³⁾ Ch. Müller, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **35**, 95—105 [1917]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 193.

⁴⁾ H. Pellet, Ann. de chim. analyt. appl. **22**, 43 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 248.

⁵⁾ Friedrich Hasse, Biochem. Zeitschr. **98**, 159 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 78.

⁶⁾ Ch. Müller, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **35**, 95—105 [1920]; Chem. Centralbl. **II**, 193.

⁷⁾ Walther Armbricht, Biochem. Zeitschr. **95**, 108 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 375.

⁸⁾ P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **39**, 69 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 664.

Hexosen unbekannter Natur (Bd. II, S. 375; Bd. VIII, S. 186).

Arthritose.¹⁾

Ist angeblich ein Zucker, der mit dem sog. Leoschen Zucker im Harn von Diabetikern während der zuckerfreien Zeit und bei schweren Neurasthenikern sowie ganz besonders bei Gichtikern erscheinen soll. — Es fehlen überhaupt Angaben, die den Zucker charakterisieren könnten.

Hederose (Bd. II, S. 377).

Die Hederose der früheren Untersucher der Saponine ist identisch mit l-Arabinose²⁾.

Unbekannte Hexose von Tamura.³⁾

Aus *Mykobacterium lacticola*, Tuberkelbacillen und *Dyphtheriebacillen* konnte eine Hexose als Osazon isoliert werden, entsprechend der Formel $C_{18}H_{22}O_4N_4$. Feine gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 170°. Der Zucker ist nicht gärungsfähig.

6. Heptosen (Bd. II, S. 379; Bd. VIII, S. 186).

A. Aldoheptosen (Bd. VIII, S. 186).

 α -Glucoheptose (Bd. II, S. 379; Bd. VIII, S. 186).

Physiologische Eigenschaften: Unwirksamer Stoff bezüglich der Bildung von Harnstoff spaltendem Ferment durch Bakterien⁴⁾. Drusestreptokokkus spaltet Glucoheptose nicht⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften:

Spezifische Drehung in Wasser	α -Form + 45	Gleichgewicht = 20,4	β -Form = 28,4	Molekulare Dreh.-Differenz berechnet + 15 300 ⁶⁾
----------------------------------	------------------------	-------------------------	-------------------------	---

Geschwindigkeitskonstante der Mutarotation der α -Glucoheptose: 0,0122.

 β -d-Mannoheptose (Bd. II, S. 381). β -d-Mannoheptose.⁷⁾

Bildung: Bei der Reduktion des β -d-Mannoheptonsäurelactons mit 2,0 proz. Natrium-amalgam unter Zusatz von Schwefelsäure.

Eigenschaften: Krystalle aus Wasser. — Löslich in Alkohol.

Derivate: p-Nitrophenylhydrazon $C_{13}H_{19}O_8N_3$. — Gelbe Nadeln aus Wasser, Schmelzpunkt 198°, Zersetzungspunkt 203°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

Mannoheptose-p-Bromphenylhydrazon⁸⁾. Beim Erwärmen der Konstituenten in alkoholischer Lösung und Stehenlassen bei Zimmertemperatur. — Schwer löslich in Wasser. Aus viel Alkohol umkrystallisiert, Schmelzpunkt 207—208°.

¹⁾ Ragnar Berg, Deutsche med. Wochenschr. **45**, 435 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 33.

²⁾ A. W. van der Haar, Biochem. Centralbl. **76**, 335—349 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 911; Archiv d. Pharmazie **251**, 632 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 335.

³⁾ Sakae Tamura, Zeitschr. f. physiol. Chemie **89**, 304—311 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1102.

⁴⁾ Martin Jacoby, Biochem. Zeitschr. **79**, 35—50 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 793.

⁵⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **76**, 111—117 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

⁶⁾ C. S. Hudson u. E. Yanovsky, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1013—1038 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 601.

⁷⁾ George Peirce, Journ. of Biolog. Chem. **23**, 327 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 289.

⁸⁾ F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **28**, 511 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1078.

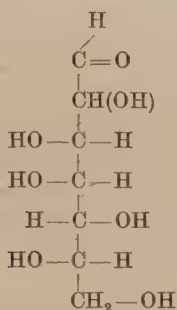
d-Galaheptose (Bd. II, S. 382).

Derivate: **d-Galaheptose-phenylosazon**¹⁾. Krystallisiert aus Methylalkohol in langen Nadeln, Schmelzpunkt 216° (222° korr.). — 0,1 g in 10 ccm Pyridinalkohol drehen in 10 ccm Rohr sofort + 0,60°, nach 48 Stunden + 0,40°.

α-d-Guloheptose.²⁾

Mol.-Gewicht 210,1.

Zusammensetzung: C₇H₁₄O₇.



Darstellung: Durch Reduktion des α-d-Guloheptonsäurelactons mittels Natriumamalgam.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rosetten langer Nadeln aus 2 Teilen heißen Wassers oder 10 Teilen 60proz. Alkohols. — Nur wenig süß. — Schmelzpunkt 185—187°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -65,65^\circ$ (0,7616 g in 25 ccm Wasser).

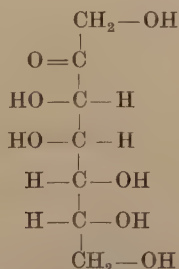
β-d-Guloheptose.²⁾

Ist nur als Sirup bekannt. Entsteht bei der Reduktion des β-d-Guloheptonsäurelactons.

B. Ketoheptosen (Bd. VIII, S. 187).**d-Mannoketoheptose**.³⁾

Mol.-Gewicht: 210,1.

Zusammensetzung: C₇H₁₄O₇.



Vorkommen: In dem wässrigen Extrakt der Avocadobirne, der Frucht von *Persea gratissima*, neben Perseit.

Darstellung: Der eingeeengte und durch Filtration von Protein befreite wässrige Extrakt wird mit dem vierfachen Volumen Alkohol versetzt und vom ausgefällten Gummi durch Filtration befreit. Nach erneutem Einengen im Vakuum und Zusatz von absolutem Alkohol bis

¹⁾ F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **28**, 511 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1078.

²⁾ F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **41**, 251 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 80.

³⁾ F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **28**, 511 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1077.

zur bleibenden Trübung krystallisiert beim 12stündigen Stehen im Eisschrank der Perseit aus. Das bis zum Sirup eingedickte Filtrat kann durch Behandeln mit p-Bromphenylhydrazin und Zerlegen des Hydrazons mittels Benzaldehyds zu reinem Zucker verarbeitet werden. — Hat man schon Krystalle davon, so geht man bequemer so vor, daß der Sirup mit dem gleichen Volumen Eisessig vermischt und mit einigen Krystallen geimpft wird, worauf beim 3—4 tägigen Stehen im Exsiccator die Masse krystallisiert. Die abgesaugten, mit Essigsäure, schließlich mit Alkohol ausgewaschenen Krystalle können durch Lösen in sehr wenig Wasser und Zufügen von absolutem Alkohol umkrystallisiert werden.

Physiologische Eigenschaften: Gärt nicht mit Hefe.

Eigenschaften: Beim langsamen Krystallisieren große sechsseitige Prismen, Schmelzpunkt 182° . $[\alpha]_D^{20} = +29,37^{\circ}$ (0,5083 g in Wasser gelöst zu 5,5243 g). Mutarotation wurde nicht beobachtet. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entstehen d-Perseit und d- β -Mannheptit. Krystallographische Beschreibung¹⁾.

Derivate: p-Bromphenylhydrazon. 1,6 g des rohen Sirups werden in 8 ccm Wasser gelöst und mit 12 g p-Bromphenylhydrazin in 125 ccm absolutem Alkohol wenige Minuten erwärmt, dann 24 Stunden stehen gelassen. — Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit etwa 2 Vol. kaltem Wasser vermischt, wobei sofort Krystallisation des Hydrazons eintritt. — Nach dem Auswaschen mit Wasser und mit Äther wird aus möglichst wenig heißem Wasser umkrystallisiert, nachher aus ebensovienig Alkohol, endlich aus absolutem Alkohol umgelöst. — Dünne, schwach gelbliche Krystallblättchen, Schmelzpunkt 179° . — Läßt sich durch Benzaldehyd leicht spalten und liefert dabei die theoretische Menge des reinen Zuckers.

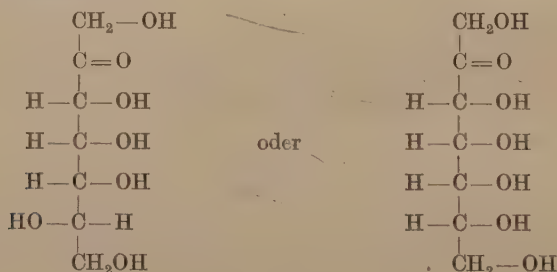
Phenylosazon. Wird in der üblichen Weise dargestellt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt bei schnellem Erhitzen 200° , genau derselbe wie derjenige des Osazons der Mannoaldoheptose. — 0,1 g in 5 ccm Pyridinalkohol drehen im 5-cm-Rohr sofort $+0,74^{\circ}$, nach 24 Stunden $+0,35^{\circ}$.

Sedoheptose.²⁾³⁾

Mol.-Gewicht: 210,1.

Zusammensetzung: $C_7H_{14}O_7$.

Konstitution vielleicht²⁾:



Vorkommen: Im wässerigen Auszug von Blättern und Stengeln des *Sedum spectabile* (Crassulaceae).

Physiologische Eigenschaften: Ist durch Hefe nicht vergärbbar. Besitzt reduzierende Eigenschaften³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Konnte nur in Form eines Sirups gewonnen werden, gibt aber krystallisierte Derivate. Die Bildung von zwei Sedoheptiten bei der Reduktion mit Natriumamalgam sowie der Umstand, daß es durch Brom nicht oxydiert wird, läßt die Sedoheptose als eine Ketose erscheinen. Ist schwach rechtsdrehend²⁾. Bei der Oxydation mit 3 Teilen Salpetersäure D 1, 2 entsteht Pentaoxypimelinsäure²⁾.

¹⁾ F. L. Wright, Journ. of Biolog. Chem. **28**, 523 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1078.

²⁾ F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 367 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 711.

³⁾ F. B. La Forge u. C. S. Hudson, Journ. of Biolog. Chem. **30**, 61—77 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 267.

Derivate: Sedoheptose-phenylosazon¹⁾ $C_{19}H_{24}O_5N_4$. Schmelzpunkt 197° unkor. unter Zersetzung.

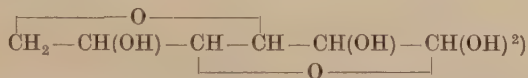
p-Bromphenylosazon¹⁾ $C_{19}H_{22}O_5N_4Br_2$. Glänzende gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 227 bis 228° unkor. unter Zersetzung.

o-Phenylendiamin-derivat des Sedoheptosons¹⁾ $C_{13}H_{16}N_2O_5 + \frac{1}{2} H_2O$, lange weiße Nadeln. Schmelzpunkt 163 – 165° unkor. unter Zersetzung.

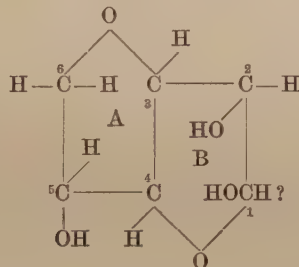
Anhydrohexosen.

Anhydroglucose (Bd. VIII, S. 189).

Konstitution:



Ihre Konfiguration wird durch folgendes Bild dargestellt, wobei einzig die Stellung von Wasserstoff und Hydroxyl am Kohlenstoffatom-1- fraglich erscheint²⁾.



Die Formel erklärt zunächst die für einen Anhydrozucker sehr große Beständigkeit der Ringe (Fünfringe). — Sie zeigt weiter, daß nur solche Zucker allenfalls in analog gebaute Anhydride übergehen können, die — wie Glucose — an den Kohlenstoffatomen 3 und 4 die OH-Gruppen zu verschiedenen Seiten der Kohlenstoffkette tragen, also Zucker der Sorbitreihe (Glucose, Mannose, Gulose, Idose). — Auch hier stehen Ring A und B räumlich in bestimmten Winkeln zueinander.

Bildung: Entsteht beim Kochen von Acetodibromglucose mit Wasser³⁾.

Derivate: p-Bromphenylhydrazon³⁾ $C_{12}H_{15}O_4N_2Br$. Mol.-Gewicht 331,06. — Dünne, perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzpunkt nach kurzem Sintern bei 184° (kor.) zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Es ist in Pyridin sehr leicht löslich, schwerer in Methyl, Äthylalkohol, Eisessig, Essigäther und Aceton, sehr schwer löslich in Wasser, Chloroform, Äther und Ligroin.

$$\text{Anfangsdrehung nach 10 Minuten: } [\alpha]_D^{16} = \frac{-1,67^\circ \cdot 2,3463}{1,023 \cdot 0,2081} = -18,41^\circ;$$

$$\text{Enddrehung nach 6 Stunden: } [\alpha]_D^{16} = \frac{-0,98^\circ \cdot 2,3463}{1,023 \cdot 0,2081} = -10,80^\circ.$$

Glucosan.

Mol.-Gewicht: 162,08.

Zusammensetzung: 44,42% C, 6,21% H.

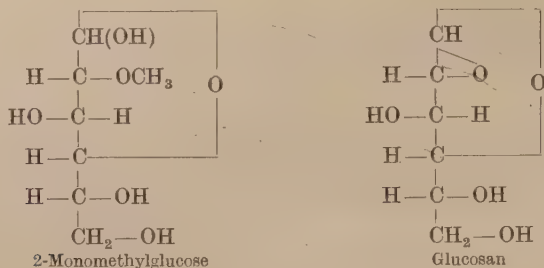


¹⁾ F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 367 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 711.

²⁾ P. Karrer u. Alex. P. Smirnoff, Helv. chim. acta **5**, 126 [1922];

³⁾ Emil Fischer, Burckhardt Helferich, Paul Ostmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 879 [1920].

Konstitution: Glucosan gibt bei der Behandlung mit Natrium in Methylalkohol mit aller Wahrscheinlichkeit 2-Monomethylglucose, woraus für Glucosan mit aller Wahrscheinlichkeit folgende Konstitution zukommt¹⁾.



Bildung: Beim Erhitzen von Arbutin²⁾, Phloridzin³⁾.

Darstellung: Die Reindarstellung des zuerst von Gélis⁴⁾ erhaltenen Glucosans gelingt durch Erhitzen von Glucose unter 15 mm Druck auf 150–155°, Entfernung der unveränderten Glucose durch kurzes Erwärmen mit absolutem Alkohol und Umkrystallisieren aus absolutem Methylalkohol⁵⁾. Ausbeute 92% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Blättchen. Schmelzpunkt 108–109°. Selbst im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. Verflüssigt sich an feuchter Luft, ohne sich in Glucose zurückzuverwandeln. — Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Methylalkohol und Essigsäure, wenig löslich in Alkohol, sonst unlöslich. $[\alpha]_D^{20} = +69,8^\circ$ in Wasser bei $p = 3,84\%$. $[\alpha]_D^{21} = +69,4^\circ$ ($c = 2,41$); $[\alpha]_D^{23} = +69,79^\circ$ ($c = 3,84$)⁵⁾. Schmeckt bitter. — Liefert ein Tribenzoylderivat. — Reduziert alkalische Kupferlösung, rötet aber fuchsin-schweifige Säure nicht. Liefert bei kurzem Kochen mit Wasser d-Glucose. — Löst sich in konzentrierter Salzsäure und Bromwasserstoffsäure unter Wärmeentwicklung, anscheinend unter Bildung von Halogenglucose. Wird von methylalkoholischem Ammoniak viel leichter als in reinem Methylalkohol aufgenommen; beim Abdampfen der Lösung hinterbleibt eine basische, krystallisierte Verbindung, die mit Glucosamin und Isoglucosamin nicht identisch ist. — Mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht quantitativ α -Methylglucosid. Addiert bei Zimmertemperatur Natriumbisulfid. — Liefert mit 1 Atom Natrium in Methylalkohol einen weißen, voluminösen Niederschlag, bestehend aus der Natriumverbindung der Monomethylglucose, aus der durch Zersetzung mit stark verdünnter Schwefelsäure die freie Methylglucose als farbloser Sirup gewonnen werden kann. — Die Methylglucose reduziert sehr leicht alkalische Kupferlösung, liefert aber kein Osazon. Sie ist vermutlich 2-Monomethylglucose¹⁾.

Derivate: Tribenzoat⁵⁾ $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_8$. — Nadelchen aus verdünnter Essigsäure. Schmelzpunkt 75°.

Kaliumglucosan⁶⁾ $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{K}$. — Eine Lösung von Glucosan in Methylalkohol gibt mit alkoholischem Kaliumhydroxyd einen Niederschlag von Kaliumglucosan. — Sehr hygroskopisch. Das Kalium ist vielleicht in das primäre (-6-) Hydroxyl eingetreten, da Lävoglucosan mit Kaliumhydroxyd keine Fällung gibt.

γ - ϵ - ζ -Trimethylglucosan ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_6$. Durch Destillation des durch Hydrolyse des Trimethylglucosemonoacetons gewonnenen Zuckers⁷⁾. Farbloser Sirup, $[\alpha]_D = -37,3^\circ$ ($c = 4,159$ in Alkohol); $= -15,7^\circ$ ($c = 4,316$ in Wasser); es ist anscheinlich ein Derivat der γ -Glucose.

¹⁾ Amé Pictet u. Pierre Castan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **171**, 243 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 620.

²⁾ Habermann, Monatshefte f. Chemie **4**, 768 [1883].

³⁾ Hugo Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 303 [1881].

⁴⁾ M. A. Gélis, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **51**, 331 [1860].

⁵⁾ Amé Pictet u. Pierre Castan, Helv. chim. acta **3**, 645 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 879.

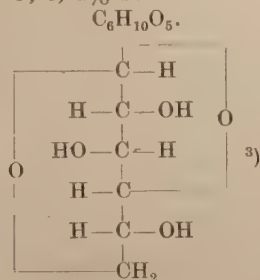
⁶⁾ Amé Pictet u. Pierre Castan, Helv. chim. acta **4**, 319 [1921]; Chem. Centralbl.

⁷⁾ James Colquhoun Irvine u. James L. Atild Macdonald, Journ. of Chem. Soc. London **107**, 524, 1701 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 266 u. **1916**, I, 362.

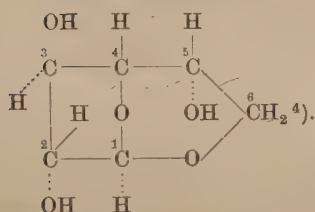
Lävoglucosan¹⁾ (β -Glucosan).²⁾

Mol.-Gewicht: 162,08.

Zusammensetzung: 44,42% C, 6,21% H.



Konfiguration:



An dem Raummodell läßt sich leicht erkennen, daß die beiden Atomringe in einen bestimmten Winkel gegeneinander gestellt sind; ferner, daß der am Kohlenstoffatom 2 haftenden OH-Gruppe am Kohlenstoffatom 1 Wasserstoff und kein säuerstoffhaltiger Komplex gegenübersteht, wie dies schon A. Pictet ausgeführt hat. Das Lävoglucosean ist deshalb ein Derivat der β -Glucose. — Der Bau des Lävoglucosean erinnert unverkennbar an jenen des Tropins⁴⁾.

Bildung: In sehr kleinen Mengen bei der Destillation von Glucose und Maltose. — Auch die aus Dextrinen erhältlichen Mengen sind gegenüber den reichlichen Ausbeuten aus Stärke und Cellulose gering¹⁾. — Entsteht beim Erhitzen von d-Glucoseapigenin mit Barytwasser⁵⁾. Aus Tetraacetyl-glucosido-trimethylaminbromid mit Barytwasser⁶⁾.

Darstellung¹⁾: Man destilliert reine Cellulose unter 12—15 mm Druck. Dabei entweicht zunächst Wasser, dann zwischen 200—300° ein dickes gelbes Öl, das sich bald in eine pastöse, halbkristallinische Masse verwandelt. Aus der pastösen Masse erhält man durch Umlösen aus siedendem Aceton oder wenig Wasser weiße tafelförmige Krystalle. — Stärke kann ebenfalls als Ausgangsmaterial gewählt werden, wobei etwa 40% Lävoglucosan erhalten wird. Maltose, Glucose, Dextrin geben bei derselben Behandlung nur ganz geringe Mengen Lävoglucosan. Aus vielen Glucosiden läßt sich Lävoglucosan durch Vakuumdestillation gewinnen.

Darstellung von Lävoglucosan aus Acetobromglucose mit Hilfe von Trimethylamin⁶⁾. 120 g Acetobromglucose werden mit 250 g 33proz. alkoholischer Trimethylaminlösung übergossen, die Masse zwei Stunden auf der Maschine geschüttelt und hierauf über Nacht stehen gelassen. Der Krystallbrei, bestehend aus dem Tetraacetyl-glykosido-trimethylamoniumbromid und wenig Trimethylamin-hydrobromid wird abgenußt und durch Krystallisation aus 90proz. Alkohol die Trennung der beiden Verbindungen durchgeführt. Das Trimethylamin-hydrobromid bleibt dabei in den Mutterlaugen. — Das quaternäre Salz krystallisiert aus Alkohol in schönen regelmäßigen Polyedern. — Schmilzt nach dem Trocknen bei

¹⁾ Amé Pictet u. J. Sarasin, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **166**, 38 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, I, 1151. — Jean Sarasin, *Arch. sc. phys. et nat. Genève* [4] **46**, 5 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 529. — Amé Pictet u. J. Sarasin, *Helv. chim. acta* **1**, 87—96 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 710. — Amé Pictet u. Marc Cramer, *Helv. chim. acta* **3**, 640 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 878.

²⁾ G. Tanret, Bull. de la soc. de chim. France **11**, 949 [1894].

³⁾ Amé Pictet, *Helv. chim. acta* **3**, 649 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 879.

⁴⁾ P. Karrer u. Alex. P. Smirnoff, *Helv. chim. acta* **5**, 124 [1922].

5) E. Vongerichten u. Fr. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 241 [1906].

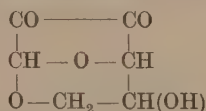
6) P. Karrer u. Alex. P. Smirnoff, *Helv. chim. acta* **4**, 819 [1921].

95—100° ziemlich scharf bei 192°. — Es ist leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther. Ausbeute 62 g. Besitzt die Zusammensetzung $C_{17}H_{28}O_9NBr$. — Berechnet 17,00% Brom. $[\alpha]_D^{18} = +10,2^\circ$ (0,3467 g in Wasser, Gesamtgewicht 10,8498 g in 1 dm-Rohr, $\alpha = +0,261^\circ$).

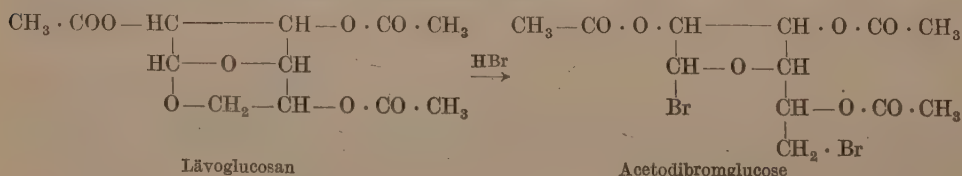
6 g Tetraacetyl-glykosido-trimethylaminbromid werden in 30 cem Wasser gelöst, dazu 20 g krystallisiertes Bariumhydroxyd gegeben. — Sobald tritt Geruch nach Trimethylamin auf. — Die Flüssigkeit wird hierauf $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich das Trimethylamin unter vermindertem Druck bei 70° entfernt. — Jetzt fällt man die Hauptmenge des Bariums mit Kohlensäure, filtriert vom Bariumcarbonat ab, schüttelt zur Entfernung von etwas entstandenem Bariumbromid die klare Lösung kurz mit Silbercarbonat und filtriert wieder. Etwas in Lösung gegangenes Silberacetat muß mit Schwefelwasserstoff entfernt werden. — Die nochmals filtrierte Lösung wird dann unter vermindertem Druck zur Trockne gebracht und das entstandene Lävoglucosan dem Trockenrückstand durch Extraktion mit absolutem Alkohol entzogen. Beim Konzentrieren des Alkohols krystallisiert das Lävoglucosan aus (Schmelzpunkt 178°; $[\alpha]_D^{18} = -66,3^\circ$).

Physiologische Eigenschaften: Durch Bierhefe, Emulsin, Amylase und Maltase wird es nicht angegriffen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzpunkt 179,5—180°; $[\alpha]_D = -66,24^\circ$ ($c = 4,136$). — Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, etwas weniger in Essigsäure und Pyridin, fast unlöslich in kaltem Äther, Chloroform, Amylalkohol, Petroläther und Benzol. — Die wässrige Lösung ist neutral gegen Lackmus, hat zugleich zuckerartigen und bitteren Geschmack. — Es wird durch Jod nicht gefärbt, reduziert Fehlingsche Lösung nicht, wird weder durch Kaliumpermanganat in der Kälte noch durch Brom in der Wärme oxydiert, durch verdünnte Salpetersäure beim Kochen zu Oxalsäure oxydiert. — Beim Kochen der wässrigen Lösung mit wenig Schwefelsäure liefert es d-Glucose²⁾. — Läßt man Lävoglucosan mit Acetylchlorid 4—5 Tage stehen, so bildet sich unter Ringöffnung β -Acetoethylglucose. Gibt bei der Behandlung mit Bromwasserstoffsäure in Chloroformlösung kein ω -Brommethylfurfurol. — Beim Erwärmen mit etwas mehr als 2 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat in neutraler oder schwach alkalischer Lösung auf dem Wasserbade entsteht ein geschmackloser, in Wasser leicht löslicher, in Alkohol, Methylalkohol ziemlich löslicher, in Äther unlöslicher Sirup, der bisher nicht krystallisiert erhalten werden konnte. — Er reduziert Fehlingsche Lösung nicht, reagiert neutral gegen Lackmus, löst sich unverändert in Ammoniak, ohne sich damit zu verbinden, und liefert mit Phenylhydrazin eine Dihydrason $C_8H_{18}O_3N_4$. Nadelchen aus warmem Wasser, Schmelzpunkt 154—155°. — Verbindet sich in wässriger essigsaurer oder alkoholischer Lösung mit o-Phenylendiamin zu einer krystallisierten gelben Verbindung mit basischen Eigenschaften und wird durch Essigsäureanhydrid in eine krystallisierte Acetat überführt. — Das Oxydationsprodukt besitzt vermutlich die Konstitution²⁾:



Wird Triacetyl-lävoglucosan mit flüssigem, trockenem Bromwasserstoff in einer zugeschmolzenen Glasröhre während einiger Tage aufbewahrt, so kann aus dem Reaktionsprodukt als einzige krystallisierende Verbindung in mäßiger Ausbeute die Acetodibromglucose erhalten werden, deren Bildung aus dem Triacetyl-lävoglucosan, unter Zugrundelegung der folgenden Formel, am leichtesten verständlich wird³⁾.



¹⁾ P. Karrer u. Alex. P. Smirnoff, *Helv. chim. acta* **4**, 819 [1921].

²⁾ Amé Pictet u. Sarasin, *Helv. chim. acta* **1**, 87 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 879.
Amé Pictet u. Marc Cramer, *Helv. chim. acta* **3**, 640 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 879.

³⁾ P. Karrer u. Alex. P. Smirnoff, *Helv. chim. acta* **5**, 124 [1922].

Viel besser gelingt die Überführung des Triacetyl-lävoglucosans in Acetodibromglucose mit Hilfe von Phosphorpentabromid¹⁾ (siehe Darstellung der Acetodibromglucose).

Lävoglucosan polymerisiert sehr leicht beim Erwärmen, besonders in Gegenwart von Platinschwarz zu Dextrin²⁾. — Spezifische Wärme 0,608 (0–80°), mittlere Atomwärme 4,7³⁾. Verbrennungswärme 4186 cal. für 1 g Substanz⁴⁾.

Derivate: Triacetylderivat, Schmelzpunkt 110°.

Tribenzoylderivat, Schmelzpunkt 199,5°.

Dimethyl-lävoglucosan $C_6H_8O_3(OCH_3)_2$, entsteht bei der Destillation von Dimethylcellulose unter 10–15 mm. Nach dem Trocknen im Vakuum farblose, glasige Masse. Bei der Hydrolyse mit 1proz. Schwefelsäure entsteht Dimethylglucose⁵⁾.

Tri- (triacetylalloyl)lävoglucosan⁶⁾ $C_{45}H_{26}O_{40}$. — Bei der Kondensation von Lävoglucosan mit Triacetylalloylchlorid in Gegenwart von Pyridin erhält man eine undeutlich krystallinische Masse. — In kaltem Alkohol, Äther, Ligroin fast unlöslich. Tetrachlorkohlenstoff und Benzol lösen ein wenig in der Kälte. Beim Erhitzen schmilzt und löst es sich langsam, fällt aber beim Erkalten wieder ölig aus. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigäther, wird aus der Chloroformlösung mit Ligroin ölig gefällt. Leicht löslich in Eisessig, fällt daraus durch Wasserzusatz in Flocken aus. Es schmilzt nicht scharf, fängt bei 126° an zu sintern und ist bei 137° geschmolzen.

$$[\alpha]_D^{21} = - \frac{0,105 \cdot 8,0805}{1 \cdot 0,7975 \cdot 0,1018} = -10,45^\circ \text{ in Aceton.}$$

Die Lösung in Aceton oder Alkohol gibt mit Ferrichlorid keine Grün- oder Blaufärbung. Längeres Kochen, besonders mit nicht wasserfreiem Alkohol, scheint aber schon spurenweise Acetyl abzuspalten. — Die alkoholische Lösung zeigt dann leichte Grünfärbung mit Ferrichlorid. — Die Verseifung führt nicht zu einem einheitlichen Trigalloyl-lävoglucosan, sondern zu einer Reihe von krystallisierten Gerbstoffen, zwei isomeren Trigalloyl-lävoglucosanen, einem Digalloyl-lävoglucosan und einem Monogalloyl-lävoglucosan. — Das Resultat wechselt je nach der angewendeten Natronlaugenmenge. — Die besten Resultate werden wie folgt erhalten:

12 g Acetylkörper werden in 100 cem Aceton gelöst und die Flüssigkeit auf 0° abgekühlt. Die Luft wird durch Wasserstoff verdrängt, die Verseifung in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen und die Lösung bis zum Ansäuern sorgfältig gegen Luftzutritt geschützt. Die Temperatur soll während der Verseifung kaum über 0° steigen. — Im Verlaufe von etwa einer halben Stunde wird so viel von 1,5 n-Natronlauge unter häufigem Schütteln zufließen gelassen, daß 15 Mol. NaOH auf 1 Mol. Acetylkörper treffen. — Bei guter Kühlung und sorgfältigem Luftabschluß färbt sich die Lösung nur hell weinrot, und es bildet sich eine homogene vollkommen klare Lösung. — Diese bleibt 2 Stunden bei 0° und 1 Stunde bei etwa 25° stehen, dann wird wieder auf 0° abgekühlt und mit der genau zur Neutralisation der Natronlauge nötigen Menge 2 n-Salzsäure langsam versetzt. Die Lösung ist dann ganz hellgelb und vollkommen klar. — Beim Verdünnen der Lösung im Vakuum entsteht ein Niederschlag, aus der Mutterlauge scheidet sich allmählich wieder ein flockiger Niederschlag. — Diese Niederschläge liefern nach systematischer Reinigung folgende Verbindungen:

α-Trigalloyl-lävoglucosan⁶⁾ $C_{27}H_{22}O_{17}$. — Krystalle. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem wenig löslich. In heißem Alkohol mäßig, in kaltem sehr wenig löslich. In Aceton ziemlich schwer löslich. — Zersetzung von 250–320°.

$$[\alpha]_D^{18} = - \frac{0,275 \cdot 8,4693}{1 \cdot 0,8019 \cdot 0,1612} = -18,02^\circ \text{ in Alkohol.}$$

Gerbstoffreaktion, soweit prüfbar, positiv. Die alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid eine blauschwarze, amorphe Fällung.

β-Trigalloyl-lävoglucosan⁶⁾ $C_{27}H_{22}O_{17}$. — Langgestreckte breite Nadeln, manchmal von beträchtlicher Länge. In kaltem Alkohol fast unlöslich, in siedendem sehr schwer und langsam löslich. — In Aceton kalt fast unlöslich, in siedendem Aceton schwer löslich. In Essigäther,

1) P. Karfer u. Alex. P. Smirnoff, *Helv. chim. acta* **5**, 124 [1922].

2) Amé Pictet, *Helv. chim. acta* **1**, 226 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, I, 350.

3) M. Padoa, *Gaz. chim. ital.* **50**, II, 312 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 589.

4) P. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz u. A. Wälti, *Helv. chim. acta* **4**, 678 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1922**, I, 320.

5) Joseph Reilly, *Helv. chim. acta* **4**, 616–621 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 946.

6) P. Karrer u. Harry R. Salomon, *Helv. chim. acta* **5**, 108 [1922].

wie in Aceton, in Benzol, Chloroform und Äther fast unlöslich. In Wasser selbst beim Kochen fast unlöslich. Bis 270° bleibt die Substanz unverändert, bräunt sich dann langsam und ist bei 320° verkohlt. — Mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung bildet es ein schwer lösliches Kaliumsalz. Mit alkoholischer 10proz. Arsensäurelösung gibt die konzentrierte alkoholische Lösung eine Gallerte.

$$[\alpha]_D^{18} = - \frac{0,165 \cdot 8,0517}{1 \cdot 8,8008 \cdot 0,079} = -21,00^\circ \text{ in alkoholischer Lösung.}$$

Mit Ferrichlorid entsteht Violettfärbung.

Digalloyl-lävoglucosan ¹⁾ C₂₀H₁₈O₁₃. — Einheitliche spitzige Nadeln. — In kaltem Wasser recht schwer löslich, dagegen in heißem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisiert daraus schnell wieder in hübschen Nadeln aus. Sehr leicht löslich in heißem, weniger in kaltem Aceton. — Bräunt sich bei 220° leicht und ist bei 270° verkohlt. — Mit alkoholischer Kaliumacetatlösung entsteht in Alkohol ein schwer lösliches Kaliumsalz. — Mit 10proz. alkoholischer Arsensäurelösung gibt die 10proz. alkoholische Lösung in wenigen Minuten eine steife Gallerte. — Die alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid eine blauschwarze Fällung.

$$[\alpha]_D^{18} = - \frac{0,41 \cdot 8,4051}{1 \cdot 0,8014 \cdot 0,154} = -27,93^\circ.$$

Monogalloyllävoglucosan ¹⁾ C₁₃H₁₄O₉. — Krystalle aus heißem Wasser, beginnt sich bei 220° zu bräunen und zersetzt sich gegen 240°. — Gibt mit Arsensäure in alkoholischer Lösung eine Gallerte und mit Kaliumacetat ein in Alkohol schwerlösliches Kaliumsalz.

Dextrine aus Lävoglucosan²⁾.

Darstellung: Entstehen durch Erhitzen von Lävoglucosan mit kleinen ($\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{300}$ seines Gewichtes) Mengen Platinschwarz auf 180°. — Die Reaktion ist in wenigen Minuten beendet. — Das Reaktionsprodukt wird einmal in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt.

Eigenschaften: Weißes, amorphes Pulver; durch Verdampfen der wässerigen Lösung erhält man es in Form einer glasigen Masse. Zieht nicht Feuchtigkeit an, löst sich langsam in kaltem Wasser; etwas löslich in Pyridin und in den übrigen Lösungsmitteln. — Wässerige Lösungen sind gummiartig und neutral gegenüber Lackmus. — Die Drehungswerte scheinen von der Polymerisationstemperatur abhängig und um so höher zu sein, je niedriger die angewandte Temperatur war. — Eine bei 180° hergestellte Verbindung hatte $[\alpha]_D = +111,9^\circ$, eine bei 200° hergestellte Verbindung hatte $[\alpha]_D = +106,5^\circ$. — Wird durch Jod nicht gefärbt. Die wässerige Lösung wird durch Natriumsulfat, Gallussäure, Bleiacetat und Bromwasser nicht gefällt. Reduziert schwach Fehlingsche Lösung nach längerem Kochen. — Vergärt nicht mit Bierhefe. Verwandelt sich nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure in Glucose. — Erinuert an gewisse Achroodextrine²⁾.

Fructosan (Lävulosan).³⁾

Mol.-Gewicht: 163,11.

Zusammensetzung: C₆H₁₀O₅.

Darstellung: Bei 2—3stündigem Erhitzen von getrockneter Fructose unter 15—20 mm Druck auf 115—120°. — Man wäscht das Reaktionsprodukt mit kaltem absolutem Alkohol, fällt den in Methylalkohol gelösten Rückstand mit Äther und trocknet bei 100° im Vakuum.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Bierhefe nicht angegriffen.

Eigenschaften: Weißes, undeutlich krystallinisches Pulver von schwachem, gleichzeitig saurem und bitterem Geschmack; Schmelzpunkt etwa 150°. — Äußerst hygroskopisch. — Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Methylalkohol, wenig löslich in kaltem Eisessig und Pyridin, fast unlöslich in Alkohol und höheren Alkoholen, unlöslich in Äther, Benzol, Aceton,

¹⁾ P. Karrer u. Harry R. Salomon, *Helv. chim. acta* **5**, 108 [1922].

²⁾ Amé Pictet, *Helv. chim. acta* **1**, 226 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, I, 350.

³⁾ Amé Pictet u. Joseph Reilly, *Helv. chim. acta* **4**, 613 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 944.

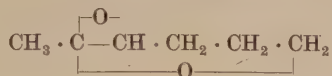
Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. $[\alpha]_D^{20} = +18,6$ in Wasser bei $c = 1,29^\circ$; $[\alpha]_D = +19,5^\circ$ in Methylalkohol, bei $c = 1,64^\circ$. — Rötet fuchsin-schweiflige Säure nicht. Reduziert Fehlingsche Lösung bei gelinder Wärme; entfärbt neutrale Kaliumpermanganatlösung in der Kälte sofort. Beim Kochen mit Wasser, rascher mit 1proz. Schwefelsäure entsteht Fructose. — Erhitzen mit essigsäurem Phenylhydrazin liefert Phenylglucosazon. Beim Verdampfen der Lösung in konzentrierter Salzsäure bleibt krystallisiertes Lävuloseylchlorid zurück. — Enthält demnach vermutlich wie das Glucosan eine Äthylenoxydbrücke.

Derivate: **Trinitrat** $C_6H_7O_5(NO_2)_3$. — Entsteht mit Salpeterschwefelsäure bei 0° . — Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt $139-140^\circ$. — Identisch mit dem von Will und Lenze beim Nitrieren von Fructose erhaltenen α -Trinitrat.

Triacetat $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$. — Schmelzpunkt 85° .

Tribenzoat $C_6H_7O_5(C_7H_5O)_3$. — Rechteckige Tafeln aus Eisessig. — Schmelzpunkt $125-126^\circ$. — Leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol, Essigester, löslich in Methylalkohol, Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther.

Anhydrid einer nicht näher bekannten Ketose.¹⁾



Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die unter 16 mm bei 60° siedet und Fehlingsche Lösung leicht reduziert.

Anhydrosedoheptose.

Mol.-Gewicht: 192,14.

Zusammensetzung: $C_7H_{12}O_6$.

Bildung: Wird Sedoheptose mit Säuren gekocht, so geht es in Anhydrosedoheptose über, welche durch die Dibenzalverbindung gereinigt werden kann.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kurze, dicke, gut ausgebildete Krystalle. Schmelzpunkt 155° (unkorr.); $[\alpha]_D^{20} = -146,3^\circ$ (in etwa 9proz. wässriger Lösung), ohne Mutarotation; neutral, von süßem Geschmack; wenig löslich in kaltem 95proz. Alkohol, sehr löslich in heißem Alkohol und in Wasser.

Derivate: **Dibenzalanhydrosedoheptose** $C_{21}H_{20}H_6$, prismatische Nadeln, Schmelzpunkt 245° (unkorr.). Fast unlöslich in allen Lösungsmitteln, außer heißer Essigsäure (mit geringer Zersetzung) und heißem Essigsäureanhydrid²⁾.

B. Disaccharide.

Bildung: Zusammenfassende Darstellung des gegenwärtigen Standes der Arbeiten auf dem Gebiete der Synthesen durch Enzymwirkung³⁾.

Nachweis und Bestimmung: Nachweis und Unterscheidung kleiner Mengen von Disacchariden⁴⁾. Bei der Isolierung von Zuckern in Form der Osazone erhält man durch die Schwerlöslichkeit der letzteren ohne weiteres eine Anreicherung. Nun sind die Osazone Dihydrazone der Osone. — Diese Osone sind durch verschiedene Fermente im selben Sinne wie die zugrunde liegenden Disaccharide spaltbar⁵⁾.

¹⁾ Max Bergmann u. Artur Miekeley, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 2150 bis 2157 [1921].

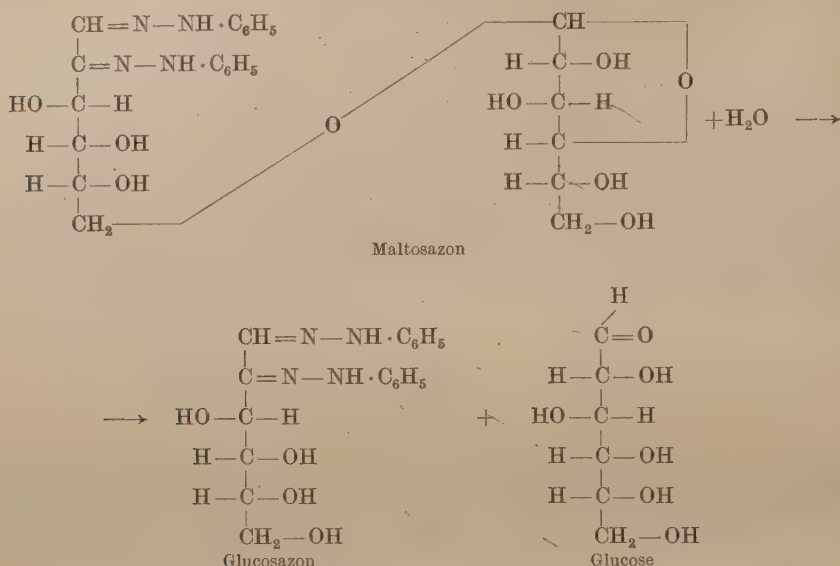
²⁾ F. B. La Forge und S. C. Hudson, Journ. of Biolog. Chem. **30**, 61—77 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 267.

³⁾ Em. Bourquelot, Rev. gen. d. sc. pur. et appl. **31**, 745—752 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 614.

⁴⁾ Carl Neuberg u. Sumio Saneyoshi, Biochem. Zeitschr. **36**, 44 [1911];

⁵⁾ Emil Fischer u. Géza Zemplén, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **365**, 1 [1909].

Das Maltosazon ist z. B. durch Hefenmaltase leicht hydrolysierbar, es zerfällt damit innerhalb zweier Tage in d-Glucosazon und Glucose:



Isomaltosazon und Milchsuckerosazon werden durch Hefenmaltase nicht angegriffen. — Der Weg über die Osazone bringt einen anderen, analytisch verwertbaren Vorteil mit sich.

Maltose, Isomaltose, Milchsucker und Melibiose reduzieren sämtliche Fehlingsche Lösung. — Ihre Osazone lassen sich durch eine unten ausführlich angegebene Methodik so vollständig aus einer Lösung entfernen, daß diese keine Reduktion mehr zeigt, während sich solche nach vorhergegangener Hydrolyse, die Zucker erzeugt, sofort einstellt. — Es ist viel leichter, überhaupt das Auftreten einer Reduktion als eine eventuelle Zunahme der Reduktionskraft (etwa durch Hydrolyse der Disaccharide selbst) festzustellen. — Die Aufgabe läßt sich glücklicherweise darauf zurückführen, den Eintritt der Disaccharidosazonspaltung am Auftreten des Reduktionsvermögens gegen Fehlingsche Lösung zu erkennen. — Wird ein Gemisch von Disaccharidosazonen in Berührung mit Fermenten reiner Oberhefen reduzierend, so läßt sich mit voller Sicherheit dadurch die Gegenwart von Maltose feststellen. — Die Reaktion läßt sich mit 0,01 g Maltosazon bequem ausführen.

Ein ähnlicher Weg zum Nachweis von Lactosazon bzw. Melibiosazon mit Hilfe von Emulsin ist bisher nicht gangbar. — Ein Umweg führt jedoch auch hier zum Ziele.

Man kann nämlich die Hydrolyse des Melibiosazons und Lactosazons auf unspezifischem Wege durch heiße verdünnte Mineralsäuren vollziehen. Dabei zerfallen beide in d-Glucosazon und -Galaktose: (Formel s. S. 563.)

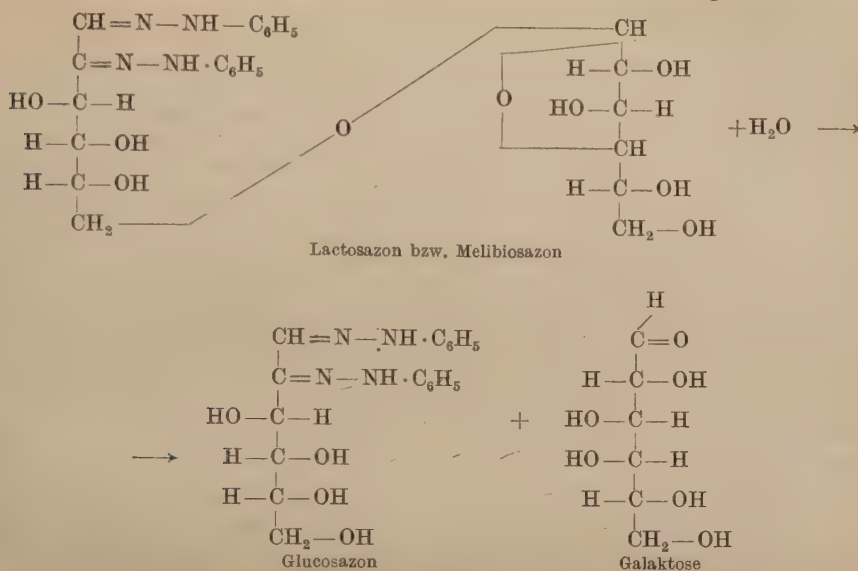
Wie unten angegeben wird, gelingt es leicht, das Glucosazon bzw. seine Zersetzungsprodukte zu entfernen. Man erhält bei richtig geleiteter Spaltung dann eine d-Galaktoselösung, die durch ihr Reduktionsvermögen, ihre optischen Eigenschaften und durch ihr Verhalten zu Hefe wieder in spezifischer Weise charakterisiert werden kann.

Die Menge Galaktose, die durch geeignete Mineralsäurehydrolyse aus Lactosazon und Melibiosazon erhalten werden kann, ist fast die theoretische. Man findet ziemlich genau $\frac{1}{3}$ vom Gewicht des Disaccharidosazons, während die berechnete Menge 34,6% beträgt. Nimmt man z. B. 0,2 g Osazon in Arbeit, so erhält man 0,0667 g Galaktose. Da diese im Verlauf der Verarbeitung auf 10,0 ccm eingeeengt wird, so gewinnt man eine 0,6—0,7 proz. Galaktoselösung, deren Eigenschaften noch recht genau ermittelt werden können.

Am beweisendsten ist das Verhalten gegen Hefe. Die Galaktose wird durch fast alle Heferassen zwar angegriffen, aber ganz bedeutend langsamer als Traubenzucker. Besonders langsam erfolgt die Vergärung bei Abwesenheit mineralischer und stickstoffhaltiger Nährstoffe.

Um bei obigem Beispiel zu bleiben, hat man nur nötig als Kontrolle eine etwa 0,6 proz. Traubenzuckerlösung und eine 0,6 proz. Lösung von reiner d-Galaktose mit der gleichen Hefe anzusetzen. — Nach 12 Stunden ist ein den Traubenzucker enthaltendes, rund 8 ccm fassendes

Schröttersches Gärröhrchen völlig ausgegoren, während die aus dem Osazon gewonnene nährstofffreie Galaktoselösung und die Kontrollprobe mit reiner Galaktose gar kein oder etwa



$\frac{1}{4}$ ccm Gas enthalten, dessen Menge erst nach 2 Tagen etwa 3—4 ccm erreicht. — Zweckmäßig kann man auch ein Hefedauerpräparat z. B. Zymin, verwenden. Es ist innerhalb 24 Stunden ohne Einwirkung auf d-Galaktose, während es den Traubenzucker in dieser Zeit bei etwa 30° glatt vergärt.

Die Differenzen im Verhalten zur Hefe und Hefepräparate sind so deutlich, daß bei kleiner Übung ein Irrtum ausgeschlossen ist.

Lactosazon und Melibiosazon kann man freilich auf diesem Wege nicht unterscheiden. Es wird auch selten vorkommen, im Zweifel zu sein, da Milchzucker nur im Tierkörper, Melibiose höchstens als Spaltprodukt der Raffinose im Pflanzenreich bisher angetroffen wird.

Dagegen ist die biologisch wichtige Differenzierung von Maltose und Isomaltose auf diesem Wege leicht durchzuführen. — Maltosazon wird von Hefenmaltase hydrolysiert, das Osazon der Isomaltose dagegen nicht einmal spurenweise angegriffen. — Hat man demnach ein Disaccharidosazon, das gegen Hefenmaltase widerstandsfähig ist, dagegen bei der Säurehydrolyse glatt Glucose liefert, so ist das Vorhandensein von Isomaltose bewiesen.

Ausführung der enzymatischen Spaltung von Disaccharidosazonen. Maltosazon wird durch Hefenmaltase in d-Glucosazon und Glucose gespalten, wobei die Flüssigkeit reduzierend wird. — Nun wirken aber die im Wasser gelösten suspendierten Osazone ebenfalls auf Fehlingsche Lösung. Es ist deshalb die absolut vollständige Entfernung aller Osazone aus der zu prüfenden Lösung erforderlich. — Auch nach starker Abkühlung bleibt so viel Osazon in Lösung, daß die über den Osazonkrystallen stehende Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt ist.

Zur Entfernung der gelösten Menge Osazon kommt man am besten zum Ziele, wenn man die Flüssigkeit filtriert, auswäscht und mit einer 50proz. Lösung von Mercuriacetat fällt. — Letztere ist für alle ähnliche Fälle ein ideales Klärungsmittel. Es entfernt nicht nur alles Osazon, sondern auch alle die der Hefe entstammenden, durch ihre Biuretreaktion die Fehlingsche Probe später störenden Substanzen.

Man erwärmt die vom festen Osazon und Hefesatz abfiltrierte Flüssigkeit auf 40° und gibt tropfenweise 50proz. Mercuriacetatlösung hinzu, solange ein Niederschlag entsteht. — Dann rührt bzw. schüttelt man gut um und filtriert nach etwa 5 Minuten. Man erhält nun ein spiegelklares farbloses Filtrat, das durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entquecksilbert wird.

Als wirksames Enzym kann man eine Maltaselösung benutzen. Wenn gleichzeitig Melibiosazon zugegen sein kann, so muß man ein Maltasepräparat nach der Angabe von Emil Fischer¹⁾ aus obergäriger Hefe darstellen, da Unterhefen eine Melibioglucose enthalten.

¹⁾ Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 27, 3379 [1894].

In weitaus den meisten Fällen kommt man jedoch mit gewöhnlicher, jederzeit zugänglicher Preßhefe aus. Man setzt dieselbe zur Osazonlösung bzw. Suspension und verhindert durch Zusatz von 1 Tropfen Chloroform und etwas mehr Toluol die Gärung. — Dabei bleibt die Maltasewirkung erhalten.

Am allereinfachsten ist die Benutzung der Acetondauerhefe, des jetzt sich im Handel befindlichen Zymins. Natürlich muß man auch hier die Vergärung des aus dem Maltosazon abgespaltenen Traubenzuckers durch reichliche Toluolzugabe verhindern.

Unerlässlich ist in allen Fällen die Prüfung, ob nicht die benutzte Hefe oder das Zymin bei 48stündiger Digestion mit Wasser bei 40° reduzierende Substanz in Lösung entsendet. — Das ist meistens nicht der Fall, kann aber vorkommen. — Bei einem Präparat von Zymin muß man außerdem die spaltende Wirkung auf Maltosazon feststellen, kann es dann aber lange Zeit unbedenklich verwenden. — Als Beispiele sollen folgende Versuche dienen.

Hydrolyse des Maltosazons durch Zymin. 0,01 g Maltosazon werden in einem Reagensglase in 12 ccm heißem Wasser gelöst. Man kühlt unter fließendem Wasser rasch ab und setzt sofort etwa 0,5 g Zymin sowie 1 ccm Toluol und 1 Tropfen Chloroform hinzu und verschließt mit einem Kork. Nach kräftigem Umschütteln stellt man die Mischung für 48 Stunden in einen auf 40° geheizten Brutschrank. Nach dieser Zeit wird filtriert und mit etwa 10 ccm Wasser nachgewaschen. Auf dem Filter bleiben das Hefepreparat nebst Osazon sowie fast alles Toluol und Chloroform. Im Filtrat vorhandenes Toluol und Chloroform verdampfen beim späteren Einengen vollständig.

Das gelbgefärbte Filtrat wird auf 40° erwärmt und tropfenweise unter Schütteln mit 50proz. Mercuriacetat versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Nach 5 Minuten ungefähr filtriert man von dem Quecksilberniederschlag ab in einen kleinen Erlenmeyerkolben, wäscht mit 10 ccm Wasser nach und befreit das Filtrat von gelöstem Quecksilber durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Das Mercurisulfid wird wiederum gut ausgewaschen und das spiegelklare Filtrat dann in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade auf 5 ccm eingengt. Neutralisiert man nun die schwach essigsäure Flüssigkeit mit KOH und kocht mit Fehlingscher Mischung, so entsteht alsbald ein prächtig gelbroter Niederschlag von Kupferoxydul.

Nach Worm-Müller und J. Hagen¹⁾ kann man noch 0,000008 g Traubenzucker in 1 ccm Wasser mit Fehlingscher Lösung nachweisen. Nach diesen Daten kann man ermessen, wie deutlich die Reduktion, namentlich in einer weißen Porzellanschale, zu erkennen ist. Zymin für sich und Maltosazon allein geben unter gleichen Bedingungen und nach derselben Vorbehandlung keine Spur einer Kupferoxydulabscheidung.

Dehnt man die Enzymwirkung länger (auf 4—5 Tage) aus, so bekommt man noch mit der Hälfte des bei 40° digerierten Gemisches mit 6 ccm = 0,005 g Maltosazon, eine deutliche Reduktion.

Hydrolyse von Maltosazon durch Bierhefe. 0,02 g Maltosazon werden in 12 ccm Wasser gelöst, mit etwa 1 g Preßhefe sowie 1 Tropfen Chloroform nebst 1,0 ccm Toluol versetzt und 2 Tage im verschlossenen Reagensglas bei 40° hingestellt. Filtration und Behandlung mit essigsäurem Quecksilber geschieht wie beim obigen Beispiel. Es resultierte eine Fehlingsche Lösung stark reduzierende Flüssigkeit. (Die zur Kontrolle angesetzte und ebenso behandelte Probe der Hefe allein ergab nicht die geringste Reduktion.)

Ausführung der Säurespaltung von Disaccharidosazonen. Durch einen großen Überschuß von rauchender Salzsäure werden die Osazone bekanntlich²⁾ in Oson und Phenylhydrazinchlorhydrat verwandelt. Durch sehr verdünnte Mineralsäure (Schwefelsäure von 1,5—2%) ist es gelungen, aus Disaccharidosazonen den in nicht reduzierender Form in den Disacchariden vorhandenen Zuckerrest abzuspalten und so beispielsweise d-Galaktose aus Milchzuckerosazon und Melibiosazon zu erhalten.

Es muß dahingestellt bleiben, ob sich für das Lactosazon die Spaltung im Sinne



vollzieht, oder ob auch d-Glucosazon in Glucoson und Phenylhydrazin zerfällt. Tatsache aber ist, daß man nach 2stündigem Kochen mit verdünnter Säure, Neutralisation mit BaCO₃, Ausäthern und Entfärbung mit Knochenkohle kein Oson nachweisen kann. Die im folgenden

¹⁾ Worm-Müller u. J. Hagen, Archiv f. d. ges. Physiol. **22**, 374 [1880].

²⁾ E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 263 [1888]; **22**, 87 [1889].

mitgeteilten Spaltungsversuche mit d-Glucosazon und d-Galaktosazon haben das gleiche Ergebnis gehabt. Es ist wohl möglich, daß unter den Versuchsbedingungen das sehr labile Oson in dem Maße, wie es entsteht, durch die siedende Mineralsäure völlig zerstört wird, analog dem in ähnlicher Weise empfindlichen Fruchtzucker¹⁾.

Spaltung von Lactosazon durch siedende verdünnte Schwefelsäure. 0,2 g Milchzuckerosazon werden am Rückflußkühler mit 20 ccm 2proz. Schwefelsäure auf einem Drahtnetz 2 Stunden gekocht. Dabei bildet sich eine dunkle Harzmasse, die in einer gelblichen Flüssigkeit schwimmt. Man versetzt dann, ohne zu filtrieren, so lange mit aufgeschlämmtem Bariumcarbonat, evtl. unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade, bis empfindliches blaues Lackmuspapier nicht mehr gerötet wird. Dann filtriert man und wäscht mit etwa 10 ccm heißem Wasser gründlich aus. Das gelbe Filtrat wird nach dem Erkalten mit Äther mehrfach ausgeschüttelt, solange dieser sich färbt. Man trennt dann genau im Scheidetrichter und erhitzt die wässrige Schicht in einem Kolben mit ein wenig bester Knochenkohle zum Sieden. Das wasserklare Filtrat wird dann in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade auf 10 ccm eingedampft und bleibt dabei völlig farblos.

Die Flüssigkeit reduziert stark Fehlingsche Lösung. Sie dreht so stark wie eine 0,6proz. Galaktoselösung. Entscheidend ist das Verhalten gegen Hefe.

Zur Kontrolle wird eine 0,6proz. Traubenzucker- und eine 0,6proz. Galaktoselösung allein angesetzt und bei 30° in den Brutschrank gestellt. Nach 12 Stunden ist das Gärröhrchen mit Traubenzucker völlig ausgegoren, d. h. hatte 8,5 ccm CO₂ geliefert. Die Galaktoselösung aus Lactosazon wie die Galaktosekontrolle hatten genau wie die Hefe für sich die obligate Luftblase entwickelt. Erst nach 3 Tagen war in der Galaktoselösung 3 ccm CO₂ in der Hefe für sich 0,5 ccm CO₂ gebildet.

Spaltung von Melibiosazon durch siedende verdünnte Schwefelsäure. Neuberg und Saneyoshi führen einen Versuch an, der mit 0,5 g Melibiosazon und 50 ccm 1,5proz. Schwefelsäure angesetzt und sonst genau wie der zuvor beschriebene zu Ende geführt ist. Hierbei resultierte eine Zuckerlösung, die polarimetrisch einen Gehalt von 1,4% Galaktose aufwies. Das Verhalten zu Hefe war typisch.

Spaltung von Maltosazon und Isomaltosazon durch heiße verdünnte Schwefelsäure. Die Versuche zeigen denselben glatten Verlauf. Der einzige Unterschied ist der, daß die Osazone von Maltose und Isomaltose natürlich d-Glucose liefern, die dann bei der Hefepfung schnell und vollständig vergärt.

Nicht unerwähnt bleibe, daß sich die schließlich resultierenden Zuckerlösungen bei der Probe mit Phenylhydrazin stets als frei von Osonen erwiesen. Ihre Gegenwart wäre übrigens gleichgültig, da sie gärungsunfähig sind, aber die Hefeeinwirkung auf gärende Zucker nicht stören. Daß jedoch überhaupt unter den angegebenen Bedingungen kein Oson entsteht, zeigen die ganz ebenso ausgeführten Versuche der Säurehydrolyse von d-Glucosazon und d-Galaktosazon.

Selbst bei größeren Substanzmengen resultiert eine Lösung, die weder dreht noch gärt. Die aus Galaktosazon erhaltene Flüssigkeit zeigt keine Spur einer Reaktion mit Fehlingscher Mischung, die aus Glucosazon ließ die Andeutung einer minimalsten Kupferoxydulausscheidung erkennen.

Es ist kaum zweifelhaft, daß man auf analogem Wege die Osazone der seltenen Zucker Cellobiose, Gentiobiose, Turanose, Manninotriose usw. wird charakterisieren können.

Physiologische Eigenschaften: An der Hand der Wirkung des Schwarzfäulepilzes *Sphaeropsis malorum*, auf die chemische Zusammensetzung des Apfels, nehmen Disaccharide mit fortschreitender Krankheit schnell ab²⁾. Hunden intraperitoneal verabreichte Disaccharide (Lactose und Rohrzucker) wurden in größerem Maßstabe auch bei lange fortgesetzter Injektion nicht ausgenutzt; sie wurden unverändert wieder ausgeschieden³⁾.

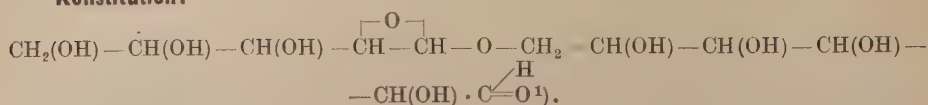
¹⁾ E. Sieben (Zeitschr. f. analyt. Chemie **24**, 137 [1885]) hat gezeigt, daß man in einem Gemisch von Fruchtzucker und Glucose ersteren durch 3stündiges Kochen mit 7proz. Salzsäure völlig zerstören kann, ohne den Traubenzucker wesentlich zu schädigen. Emil Fischer (Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 87 [1887]) hat diese Angaben von Sieben bestätigt.

²⁾ Charles W. Culpepper, Arthur C. Foster u. Joseph S. Caldwell, Journ. of agric. research, Dep. of Agriculture **7**, 17—40 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 109.

³⁾ Albert G. Hogan, Journ. of Biolog. Chem. **18**, 485—496 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1168.

Primverose (Bd. VIII, S. 191).

Konstitution:



Bildung: Die Primverose entsteht außer durch Spaltung des Primverins auch durch Spaltung des Primulaverins mittels des Enzyms Primverase²).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Primverose wird durch 5stündiges Erhitzen mit 2proz. Schwefelsäure vollständig in Glucose und Xylose gespalten, die sich als Osazone trennen lassen²). — Nach vorsichtiger Oxydation der Primverose in neutraler Lösung nach dem von Bertrand und Weisweiler für die Vicianose benutzten Verfahren, erhält man ein Calciumprimverobionat, das bei 4stündiger Hydrolyse mit 3proz. Schwefelsäure im Wasserbad Gluconsäure und Xylose liefert. Die freie Aldehydgruppe der Primverose gehört also zum Glucoserest³).

Glucosylose.⁴)

Mol.-Gewicht: 312,22.

Zusammensetzung: $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$. 42,31% C, 6,41% H, 51,28% O.



Vorkommen: Kommt als Dibenzoylverbindung in den Blättern und Zweigen von *Daviesia latifolia* vor.

Darstellung: Man läßt ein Gemisch einer kalten wässrigen Lösung der Dibenzoylverbindung und $\frac{1}{3}$ n-wässrigem Bariumhydroxyd mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. — Man entfernt dann den Baryt mit Schwefelsäure quantitativ, entfernt die Benzoesäure mit Äther und dampft die wässrige Lösung unter vermindertem Druck ein.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose hornige Masse. — Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Methylalkohol, wenig löslich in absolutem Alkohol. $[\alpha]_D = -36,5^\circ$ (0,6630 g in 100 ccm wässriger Lösung). — Reduziert nicht und gibt kein Osazon. — Liefert bei der Hydrolyse d-Glucose und Xylose.

Derivate: Dibenzoylglucosylose $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_{12}$. Bei der Destillation des alkoholischen Extraktes der Blätter und Zweige von *Daviesia latifolia* mit Dampf geht eine kleine Menge eines aromatisch riechenden ätherischen Öles und etwas Benzoesäure über, während eine strohfarbige wässrige Lösung und ein grünes Harz zurückbleiben. Nachdem der wässrigen Lösung durch Äther Benzoesäure, Salicylsäure, p-Cumarsäure und Fumarsäure entzogen sind, gibt sie an Amylalkohol eine Dibenzoylglucosylose ab. — Farblose Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser aus Wasser. Schmelzpunkt 147—148. — Äußerst bitter. $[\alpha]_D = -106,7^\circ$ (0,5094 g wasserfreie Substanz in 20 ccm methylalkoholischer Lösung).

Pentaacetyldibenzoylglucosylose $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{O}_{17}$. — Entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Dibenzoylglucosylose mit Essigsäureanhydrid. — Nadeln aus Essigsäure, Schmelzpunkt 203° . — Wenig löslich in Alkohol, löslich in Benzol, Chloroform, Essigsäure unlöslich in Wasser.

Isodibenzoylglucosylose.⁵)



Aus den Mutterlaugen der von Power und Schwarz⁵) aus den Blättern von *Daviesia latifolia* isolierten Dibenzoylglucosylose konnten noch erhebliche Mengen dieses Stoffes er-

¹) A. Goris u. Ch. Vischniac, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **169**, 975 [1919]. — A. Goris u. Ch. Vischniac, Bull. sc. pharm. **27**, 67—70 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 470 u. **1921**, I, 370.

²) A. Goris u. Ch. Vischniac, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **169**, 871 [1919].

³) A. Goris u. Ch. Vischniac, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **169**, 975—977 [1919].

⁴) Frederick Belding Power u. Arthur Henry Salway, Journ. of Chem. Soc. London **105**, 767 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1891; Journ. of Chem. Soc. London **105**, 1062—1069 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 23.

⁵) Frank Tutin, Journ. of Chem. Soc. London **107**, 7—8 [1915].

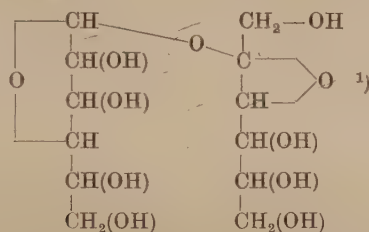
halten werden, von dem durch lange fraktionierte Krystallisation aus Wasser, verdünntem Alkohol und Essigäther ein isomerer Stoff, Isodibenzoylglucoxylose erhalten werden konnte. — Es bildet farblose Nadeln aus Wasser, vom Schmelzpunkt 173—174°, $[\alpha]_D = -6,3^\circ$ (0,2102 g in 20 ccm methylalkoholischer Lösung). — Es ist schwerer löslich als Dibenzoylglucoxylose. — Die Eigenschaften der beiden Isomeren sind sehr ähnlich.

Derivate: Pentaacetylisodibenzoylglucoxylose. Farblose Nadeln aus Essigäther + Alkohol, vom Schmelzpunkt 173—174°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Essigäther.

Hexosenderivate.

Rohrzucker (Saccharose) (Bd. II, S. 389; Bd. VIII, S. 191).

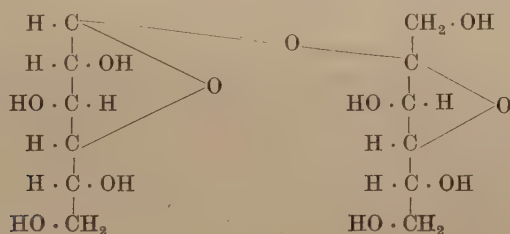
Konstitution:



Die Formel ist abgeleitet aus der Tatsache, daß Heptamethylrohrzucker mit 0,4 proz. Salzsäure bei 60° in Trimethylglucose und in Tetramethylfructose gespalten wird. — Letztere stimmt in ihrem Verhalten mit den Äthylenoxydzuckern überein²⁾.

Allerdings ist das Vorhandensein einer Äthylenoxydbrücke nicht wahrscheinlich, weil solche Systeme zu wenig stabil sind.

Böeseken und H. Couvert³⁾ schlagen folgende Konstitution vor:



Vorkommen: Entblätterte Stengel von Sorghum enthalten in 100 ccm Saft, je nach der Jahreszeit (zwischen 10. Aug. und 30. Sept.) 0,24—14,04 g Saccharose. Es zeigt sich eine Synthese der Saccharose in der Pflanze auf Kosten ihrer einfacheren Bestandteile. Der Gehalt erreicht 14%. Mit dem Absterben der Gewebe tritt Hydrolyse ein. Der Saft ist schwer zur Krystallisation zu bringen⁴⁾. Im Schilfrohr = 29,56%⁵⁾. In dem Saft der Nipapalme 15%.

¹⁾ Walter Norman Haworth, Journ. of Chem. Soc. **117**, 199 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 42.

²⁾ Walter Norman Haworth, Journ. Chem. Soc. London **117**, 199 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 42. — Walter Norman Haworth u. James Law, Journ. Chem. Soc. **109**, 1314 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1076.

³⁾ J. Böeseken u. H. Couvert, Rec. trav. chim. Pays-Bas **40**, 354—380 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1075.

⁴⁾ Daniel Berthelot u. René Trannoy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **166**, 824—827 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 739.

⁵⁾ Umschau **24**, 380 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 441.

Der Saft (40 l pro Baum in der Saison) wird in Bambusgefäßen aufgefangen, die Kalkmilch und Sulfite enthalten, wovon letzteres zur Zerstörung der im Saft vorhandenen Enzyme von dem Invertase- und Peroxydasetypus, dient. Aus 1000 l Saft werden 115 kg reiner Handelszucker gewonnen¹⁾.

Haferstroh (grün geschnitten) enthält 6% Zucker (meist Invertzucker)²⁾. Erdnußkuchen enthält 8,46% Zucker. Palmenzucker enthält 3,05% Zucker. Der Rohrzuckergehalt verschiedener Proben Toddy (Cocosnußsaft) war: 1. 13,5%; 2. 10,0%; 3. 12,3%; 4. 13,75%; 5. 12,9%; 6. 12,6%; 7. 17,4%; 8.—, 9.—, 10. 17,4%, 11. und 12. —. Die Proben 1, 3—10 sind unvergoren, 2 ist schwach angegoren, 11 und 12 sind vergoren³⁾. Der Zuckerahorn⁴⁾, *Acer saccharinum* Marsh., *Acer saccharinum* Wangenheim, dessen Saft 3% Zucker enthält, wird besonders in Canada zur Ahornzuckerindustrie gepflanzt⁵⁾. In den Knollen der süßen Kartoffeln⁶⁾. In den Blättern von *Hakea laurina* R. Br.⁷⁾. Die Samenkerne des Kirschlorbeeres enthalten 19,2% Amygdalin mehr und 23% Saccharose weniger als die bitteren Mandeln⁸⁾. Die Kerne der Pekannuß (*Carya olivaeformis*) enthalten 9,03% Saccharose⁹⁾. Die Samen des bogigen Fuchsschwanzes, *Amaranthus retroflexus* L., enthalten Zucker nach Inversion als Rohrzucker 2,15%¹⁰⁾. *Anona cherimolia* Mill. enthält im Fruchtfleisch 1,76% in der Schale der naturellen Frucht 1,04% Saccharose, im Fruchtfleisch 6,63%, in der Schale der Trockensubstanz 3,19% Saccharose¹¹⁾. In den holzigen Organen des Maulbeerbaumes etwa 1%; anscheinend Saccharose¹²⁾. Der alkoholische Auszug der Samen des Jambulbaumes (*Syzygium jambolana*, Myrtaceae) enthält 0,3% Saccharose¹³⁾. Im alkoholischen Extrakt des Ragweed (*Ambrosia*) Pollens Saccharose 0,4%¹⁴⁾. Roßkastanien enthalten 7,27—17,5%, Eicheln (in zwei Proben) 1,9 und 0,1% Rohrzucker¹⁵⁾. Kommt in 10 Arten amerikanischer Weinbeeren gelegentlich in 13 Arten häufig vor¹⁶⁾. In den Beeren eines aus Samen gezogenen Weinstockes kam Rohrzucker in verhältnismäßig großen Beträgen vor, und zwar in 100 ccm Saft, 5,23—10,36 g¹⁷⁾. In 15 amerikanischen Apfelsorten: Im Saft 0,6—3,9%, in Prozent des Gesamtzuckers 7,6—36,4%. — In fünf französischen Cideräpfeln im Saft 0,4—3,6 % in Prozent des Gesamtzuckers 2,1—29,5%. — In dem Apfelsaft herrscht überall Fructose vor¹⁸⁾. In Prozent des Frischgewichtes enthalten

¹⁾ D. S. Pratt, L. W. Thurlow, R. R. Williams u. H. D. Gibbs, The Phil. Journ. of Sc. 8, A. 377—398 [1913]; Chem. Centralbl. 1914, II, 515.

²⁾ S. H. Collins u. A. Spiller, Journ. Soc. Chem. Ind. 39, T. 66; Chem. Centralbl. 1920 IV, 93.

³⁾ K. C. Browning u. C. T. Symons, Journ. Soc. Chem. Ind. 35, 1138—1142 [1916]; Chem. Centralbl. 1917, I, 660.

⁴⁾ Andreas Voß, Pharm. Centralhalle 58, 605 [1917]; Chem. Centralbl. 1918, II, 79.

⁵⁾ Vgl. Mitteilg. d. Deutsch. Dendrologischen Gesellschaft 1914, 54—79.

⁶⁾ K. Miyake, Journ. of Biolog. Chem. 21, 503 [1915]; Chem. Centralbl. 1915, II, 713.

⁷⁾ Em. Bouquelot u. H. Hérissé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 168, 414—417 [1919]; Chem. Centralbl. 1919, III, 196.

⁸⁾ Marc Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] 12, 249—252 [1915]; Chem. Centralbl. 1916, I, 1154.

⁹⁾ W. G. Friedmann, Journ. of Amer. Chem. Soc. 42, 2286—2288 [1920]; Chem. Centralbl. 1921, I, 373.

¹⁰⁾ Everhart P. Harding u. Walter A. Egge, Journ. of industr. a. engin. chem. 10, 529—530 [1918]; Chem. Centralbl. 1918, II, 1044.

¹¹⁾ Alexander Cutolo, Staz. sperim. agrar. ital. 48, 889—897 [1916]; Chem. Centralbl. 1916, I, 567.

¹²⁾ Luciano Pigorini, Arch. di Farmacol. sperim. 23, 187—192 [1917]; Chem. Centralbl. 1917, II, 59.

¹³⁾ Merrill C. Hart u. Frederick W. Heyl, Journ. of Amer. Chem. Soc. 38, 2805—2813 [1916]; Chem. Centralbl. 1917, I, 779.

¹⁴⁾ Frederick W. Heyl, Journ. of Amer. Chem. Soc. 39, 1470—1476 [1917]; Chem. Centralbl. 1918, I, 40.

¹⁵⁾ Julian L. Baker u. Henry F. E. Hulton, The Analyst 42, 351—355 [1917]; Chem. Centralbl. 1918, II, 194.

¹⁶⁾ H. C. Gore, Journ. of industr. a. engin. chem. 8, 333—334 [1916]; Chem. Centralbl. 1918, I, 451.

¹⁷⁾ W. B. Alwood u. J. R. Eoff jr., Journ. of industr. a. engin. chem. 8, 334—335 [1916]; Chem. Centralbl. 1918, I, 451.

¹⁸⁾ John E. Eoff jr., Journ. of industr. a. engin. chem. 9, 587—588 [1917]; Chem. Centralbl. 1918, I, 838.

Zuckerblätter	Rohrzucker	
	polarimetrisch	reductometrisch
<i>Tulipa silvestris</i> ¹⁾	1,12	0,80
<i>Narcissus poeticus</i>	1,04	0,84
<i>Gentiana brevidens</i>	—	—
<i>Hemerocallis fulva</i>	0,96	0,86
<i>Fritillaria imperialis</i>	0,44	0,38
<i>Allium victorale</i>	1,15	1,00
<i>Veratrum nigrum</i>	0,91	0,80
<i>Scilla sibirica</i>	0,26	0,22
<i>Iris germanica</i>	0,39	0,42
<i>Convallaria majalis</i>	—	—
Stärkeblätter:		
<i>Hosta Sieboldiana</i>	0,24	0,22
<i>Tilia europaea</i>	0,91	0,82
<i>Taraxacum officinale</i>	0,27	0,32
<i>Bunias orientalis</i>	0,13	0,06
<i>Acer platanoides</i>	0,26	0,24

Bei Topinambur enthält 100 g frisches Material in²⁾

Blattparenchym	0,20	} g Saccharose
Sekundärnerven	0,16	
Mittelnerven	0,09	
Blattstiel	0,14	
Stengelspitze	0,22	
Stengelmitte	0,19	
Stengelbasis	0,40	
Pfahlwurzel	0,57	
Wurzelsprossen	0,75	}
Kleine Knollen (1 g)	0,85	
Große Knollen (10—20 g)	0,34	

Bei Zichorie enthält 100 g frisches Material in²⁾:

Kelchsaum	0,12	} g Saccharose
Nerven	0,10	
Blattstiel	0,10	
Wurzel	0,95	

Der normale Harn enthält keine freie Glucose, das geringe Drehungsvermögen des Harns scheint durch kleine Mengen von Glucuronsäure verursacht zu werden. Das nach vorausgegangener Hydrolyse des normalen Harns durch Säuren erhaltliche Glucosazon scheint durch Invertzucker hervorgerufen zu werden. Das Vorkommen von Saccharose im normalen Harn ist häufig, wenn nicht konstant. — Die im normalen Harn gefundene Menge des Invertzuckers scheint von der mehr oder minder großen Menge an aufgenommenem Rohrzucker abhängig zu sein³⁾.

Bildung: Die Bildung des Zuckers in der Zuckerrübe⁴⁾.

¹⁾ Harald Kylin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 77—88 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 838.

²⁾ H. Colin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **166**, 224—227 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 747.

³⁾ R. Bernier, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **9**, 493—503 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 58.

⁴⁾ A. Vivien, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **31**, 164—176, 292—296 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 273.

Nach Vivien¹⁾ entsteht der Zucker nicht in den Blättern der Rübe. Gegenwärtiger Stand der Kenntnisse über die Bildung von Zucker in der Rübe²⁾. Die Annahme, daß Rohrzucker in der Rübenwurzel aus Invertzucker gebildet wird, ist sehr unwahrscheinlich, denn Versuche, eine solche Synthese durch die in der Wurzel vorhandene Invertase herbeizuführen, blieben stets negativ, ebenso auch bei Verwendung von Invertasen der Hefe, des Pankreas und der Kefirknollen³⁾. Über die Bildung des Rohrzuckers in der Rübe⁴⁾.

Untersucht wurde die Bildung des Zuckers im Zuckerrohr im Zusammenhange mit der von einem Blatt gebildeten Zuckermenge und der Sonnenbestrahlung. Eine Untersuchungsreihe am Rohr gleicher Art und Erntestelle ergab an:

	Datum:	6. Mai	8. Juni	7. Juli	7. Aug.	8. Sept.
Mittlerem Gewicht des Rohres		2,680	2,357	2,783	2,756	3,010
Rohrzucker auf je ein Blatt g		6,2	5,9	8,7	8,7	9,5
Rohrzucker + Glucose auf je ein Blatt g . .		7,2	6,7	9,3	8,9	9,88
Rohrzucker, Prozent des Rohres		8,1	9,73	11,54	13,23	14,0
Rohrzucker + Glucose, Proz. des Rohres . .		9,4	10,9	12,26	13,64	14,26

Die Menge des von einem Blatt gebildeten Zuckers hängt ganz vom Boden und den klimatischen Verhältnissen, von der Art des Rohres und des Wachstumes ab, sie schwankt zwischen 3—4 g und 15—17 g. Bei Rohr erster Ernte von etwa 20 Monaten und bei Rohr zweiter Ernte von etwa 12 Monaten ist bereits 4 Monate vor der Ernte die Hauptmenge des Zuckers gebildet; bereits 60—80% des Zuckers sind in der Zeit zum Teil als Glucose in den Geweben aufgespeichert. Zur Messung der Sonnenbestrahlung wurde die Zersetzung der Lösung von Oxalsäure benutzt⁵⁾. Gentianose läßt sich durch längere Einwirkung von Gentiobase (Emulsin) in Glucose und Rohrzucker zerlegen. Die Glucose wird durch Überführung in Methylglucosid isoliert und aus dem Rückstand in Krystallen abgeschieden⁶⁾.

Es gelingt nicht, mit Hilfe des Invertins Rohrzucker aus Glucose und Fructose in wässriger Lösung zu synthetisieren. Auch in einem anderen Lösungsmittel, in Glycerin, trat keine Synthese des Rohrzuckers durch Invertin ein. Umgekehrt wird aber auch Rohrzucker in Glycerin mit 2—3% Wasser durch Invertin nicht hydrolysiert. Glycerin schwächt die Wirksamkeit des Invertins⁷⁾.

Darstellung (Bd. VIII, S. 196): Über eine einfache Darstellung von Rohrzucker aus pflanzlichen Objekten, z. B. aus Sapindussamen²⁾. Die zerquetschten Früchte werden mit Äther extrahiert, darauf mit der 10fachen Menge 95proz. Alkohol unter Zusatz von Kreide ausgekocht, der Extrakt filtriert, mit Wasser aufgenommen und mit frisch gefälltem $\text{Pb}(\text{OH})_2$ digeriert, wobei von Zeit zu Zeit etwas $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung zugesetzt wird. Die Lösung wird von der Pb-Fällung abgesogen und dann H_2S eingeleitet. Zur Ausfällung des kolloidal gelösten Bleies versetzt man mit dem gleichen Volumen Alkohol, filtriert und dampft zur Trockne. Der Rückstand wird mit Methylalkohol ausgekocht. Nach der Abkühlung wird von einer schmierigen Abscheidung abgossen und die Lösung mit Aceton, Toluol oder Benzol versetzt, bis eine starke Trübung eintritt. Die hiervon abgossene Flüssigkeit scheidet Krystalle von Rohrzucker ab. Ausbeute 9,2 g aus 1 kg. Auf diesem Wege gelang die Darstellung von Rohrzucker aus dem Mehl von entschälten Roßkastanien⁸⁾.

¹⁾ A. Vivien, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **38**, 143—163 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 815.

²⁾ H. Colin, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **35**, 171—178 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 381.

³⁾ Walter Löb, Biochem. Zeitschr. **72**, 392—415 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 425.

⁴⁾ H. Pellet, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **32**, 159—165 [1915]; **32**, 166 [1915]; **32**, 174 [1915]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1113—1114. — L. Malpeaux, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **33**, 180 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1115.

⁵⁾ L. Giraud, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **38**, 486—492 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 142.

⁶⁾ Em. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **171**, 11—15 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 376.

⁷⁾ Em. Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **165**, 567—569 [1916]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 274.

⁸⁾ E. Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **104**, 217—219 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 210.

Eine Apparatur zur Darstellung von reinem Rohrzucker haben Bates und Jackson¹⁾ beschrieben.

Nachweis und Bestimmung: (Bd. II, S. 390; Bd. VIII, S. 196). Empfindlicher als die Reaktionen von Cotton (Ammoniummolybdat und HCl), Leffmann (Sesamöl und HCl) und Rothenfüßer (Diphenylamin und HCl) ist die Reaktion von Gayaux zum Nachweis des Rohrzuckers in der Milch. Nach Elsdon²⁾ wird folgende Probe ausgeführt: 1 cem $\frac{3}{4}$ n-HCl und 0,5 g Resorcin werden zu 15 cem Milch gegeben und 5 Tr. der Mischung auf dem Wasserbade eingedampft. Eine Rottfärbung zeigt Rohrzucker an, und zwar können noch 0,02% erkannt werden²⁾.

Die üblichen Verfahren zur Untersuchung und die Reinheitskriterien³⁾. Über den Einfluß der atmosphärischen Verhältnisse bei der Prüfung der Zuckerlösungen haben Bates und Phelps⁴⁾ publiziert. — Tabellen zur Bestimmung des Zuckergehaltes und des Reinheitsquotienten in Zuckersäften von 25—70° Balling wurden neuerdings von Glaser zusammengestellt⁵⁾.

Kann in Lösungsmitteln nach Lajoux und Ronnet bestimmt werden, indem man nach Formeln und Tabellen den Rohrzuckergehalt aus dem Analysenresultate ermittelt⁶⁾.

Das Heß-Ives Farbenphotometer und seine Anwendung⁶⁾. Die Skalenablesungen des Heß-Ivesschen Farbenphotometers drücken nicht direkt den relativen Betrag der Farben der untersuchten Flüssigkeit aus. Die Beziehung zwischen dem Betrage der Farbe und Skalenablesung wird durch die Gleichung $y = K^x$ wiedergegeben, wo „y“ die Ablesung auf der Skala des Photometers für die zu untersuchende Lösung, „K“ die Ablesung für die Einheit des Stoffes, und „x“ die Anzahl Einheiten des Stoffes in der Lösung ist. Um die Farbe von Zuckerlösungen zu bestimmen, werden 20 g in destilliertem Wasser zu 100 cem aufgelöst und mit einigen Teelöffeln Kieselgur filtriert, bis das Filtrat blank ist. 25 cem dieser Lösung werden im Photometer mit 25 cem destilliertem Wasser unter Anwendung des roten, grünen und blauen Schirmes verglichen. Das arithmetische Mittel der Ablesungen dieser drei Messungen entspricht dann der Farbe des Rohrzuckers⁷⁾.

Die Genauigkeit der Zuckeranalyse mit einem gewöhnlichen Saccharimeter geht bis 0,05 Zuckergraden als Grenze. Browne unterscheidet 12 Fehler, die bei der Untersuchung vorkommen können, und empfiehlt deren womögliche vollkommene Vermeidung⁸⁾. Zur polarimetrischen Bestimmung im Honig empfiehlt Lehmann-Stadlinger⁹⁾ den Faktor 5,725 als richtigen, anstatt desjenigen von Kretzschmar¹⁰⁾ 7,5.

Nach Auflösen des Normalgewichtes in etwa 100 cem Wasser, Klären mit Bleiacetat und Filtrieren nach dem Auffüllen, werden 50 cem Filtrat mit 15 cem 20proz. Monochloressigsäure versetzt, auf 100 cem aufgefüllt und nach $\frac{1}{4}$ Stunde polarisiert. 50 cem der sauren Lösung werden unter Verschluß mit eingebundenem Kork $\frac{1}{2}$ —1 Stunde im Wasserbade invertiert, abgekühlt und nach 2 Stunden bei 20° polarisiert. Berechnung nach der Formel:

$$S = \frac{2(a - b)}{141 - \frac{t}{2}} \cdot 100,$$

wobei S = Rohrzucker, a = direkte, b = Invertpolarisation und t = Temperatur¹¹⁾.

¹⁾ Frederick J. Bates u. Richard F. Jackson, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1913**, 755; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1286.

²⁾ G. D. Elsdon, The Analyst **43**, 292—293 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 861.

³⁾ Carl Pfanstiehl u. Robert S. Black, Journ. of industr. a. engin. chem. **13**, 685—687 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1030.

⁴⁾ Frederick Bates u. Francis P. Phelps, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1914**, 579; Chem. Centralbl. **1914**, II, 660.

⁵⁾ Gustav Glaser, Österr.-ung. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **47**, 11—15 [1918]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 17.

⁶⁾ H. Lajoux u. L. Ronnet, Journ. de Pharm. et de Chim. **16**, 199—204 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 778.

⁷⁾ G. P. Meade u. J. B. Hanis, Journ. of industr. a. engin. chem. **12**, 686 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 550.

⁸⁾ C. A. Browne, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1916**, 73—98; Chem. Centralbl. **1916**, I, 639.

⁹⁾ P. Lehmann u. H. Stadlinger, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel **31**, 160—162 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1098 und **14**, 643 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 172.

¹⁰⁾ Kretzschmar, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel **30**, 101 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 760.

¹¹⁾ G. W. Rolfe u. L. F. Hogt, Journ. of industr. a. engin. chem. **12**, 250 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 47.

Modifikation der Clerget'schen Methode von Vl. Staněk¹⁾ zur Bestimmung in Melassen. Wilson und Atkins invertieren nach Clerget und berechnen aus der Differenz von Drehung oder Reduktion vor und nach der Inversion den Rohrzucker. Die Inversion wird mit 2—10% Citronensäurelösung oder Invertase durchgeführt²⁾. Essigsäure bewirkt unter den gleichen Bedingungen keine Hydrolyse³⁾. Die Inversion wird durch Erhitzen mit Pikrinsäure in siedendem Wasser während 10 Minuten (bei <5% Rohrzucker) ausgeführt. Die Bestimmung von Fructose und Glucose auf polarimetrischem Wege, wobei die Pikrinsäure keinen Einfluß ausübt oder auf Grund der Vermehrung des Reduktionsvermögens gegenüber Pikrinsäure, wobei das spezifische Reduktionsvermögen der Fructose gleich demjenigen der Glucose ist, hat Rose⁴⁾ ausgearbeitet.

Bestimmung des Rohrzuckers bei technischen Rohrzuckerlösungen⁵⁾. — Über die Bestimmung in Rübenmelassen durch doppelte Polarisation hat Emile Saillard publiziert⁶⁾. Bestimmung in Rübenmelassen⁷⁾. Bestimmung des Rohrzuckers in der Rübe⁸⁾. Einfluß der Gegenwart der Aminosäuren auf die Bestimmung in Melassen⁹⁾. Über Rohrzuckerbestimmungen in Obstgelees hat Jungius¹⁰⁾ publiziert. — Die Untersuchungsverfahren der Rübe und deren Erzeugnisse¹¹⁾.

Zur Bestimmung des Rohrzuckers im Honig wird der Honig, um die Veränderungen, die die Dextrine des Honigs durch die Inversion mit HCl erleiden, auszuschließen, vor der polarimetrischen Untersuchung nach der Methode von Jolles, mit NaOH behandelt. Sie ist für Honig bis zu einem Gehalt von 2% Rohrzucker anwendbar. Honig enthält in der Regel nicht mehr als 1% Rohrzucker¹²⁾.

Bestimmung in Gegenwart von Milchezucker und in Milchpräparaten¹³⁾. — Bestimmung von Rohrzucker in Milchsokolade¹⁴⁾.

Mittels Kendalls¹⁵⁾ Lösung kann man Rohrzucker neben Maltose sehr gut bestimmen, die Hydrolyse der Saccharose darf aber nicht mittels Citronensäure geschehen (Davis u. Daish)¹⁶⁾. In kondensierter Milch: zwei (50 und 100 cem Lösung) Proben werden auf 100° erhitzt, im Exsiccator getrocknet, mit 5proz. Phosphorwolframsäure und mit 25proz. neutralisierter

¹⁾ Vl. Staněk, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtschaft. **43**, 645—655 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 355 und **1914**, II, 1005; Franz Herles, Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen **39**, 8—11 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1481. — Theodor Koydl, Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen **39**, 12—14 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1481. — Karl Novotny, Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen **39**, 14—16 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1481. — Karl Urban, Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen **39**, 16—20 1914; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1481.

²⁾ E. G. Wilson u. W. R. Gelston Atkins, Biochem. Journ. **10**, 504—521 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 132.

³⁾ E. Saillard, Chim. et Industrie **2**, 1035—1036 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 457.

⁴⁾ A. R. Rose, Journ. of Biolog. Chem. **46**, 529 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 228.

⁵⁾ H. Pellet, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **31**, 183, 205, 344 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 297.

⁶⁾ Emile Saillard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **160**, 31—34 [1905].

⁷⁾ E. Saillard, Wehrung u. Ruby, Mon. scient. [5] **4**, 232 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1781. — Franz Herles, Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen **39**, 8 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1481. — Theodor S. Koydl, Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen **39**, 12 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1481. — Karl Novotny, Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen **39**, 14 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1481. — Karl Urban, Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen **39**, 16 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1481. — Emile Saillard, Journ. d. fabr. de sucre **1914**, Nr. 26; Chem. Centralbl. **1915**, I, 25. — Emile Saillard, Rev. génér. de chim. pure et appl. **18**, 42—46 [1915]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 1076.

⁸⁾ H. Pellet, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **32**, 219 [1915]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1150. — H. Colin, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **32**, 229 [1915]; — H. Pellet, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **32**, 226 [1915]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 1151.

⁹⁾ Vl. Staněk, Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen **41**, 154 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 279.

¹⁰⁾ C. L. Jungius, Chem. Weekblad **12**, 612—613 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 559.

¹¹⁾ Emile Saillard, Mon. scient. **6**, 193—203 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 133.

¹²⁾ C. Bakker, Rev. trav. chim. Pays-Bas **40**, 600—603 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1335.

¹³⁾ Jitendra Nath Rakshit, Journ. of industr. a. engin. chem. **6**, 307 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1782.

¹⁴⁾ Th. v. Fellenberg, Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hygiene **6**, 45—52 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 438.

¹⁵⁾ Kendall, Journ. of Amer. Chem. Soc. **34**, 317 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1590.

¹⁶⁾ E. G. Wilson u. W. R. Gelston Atkins, Biochem. Journ. **10**, 137—141 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1193.

Pb-Acetatlösung geschüttelt. Das Filtrat wird mit Kaliumoxalat geschüttelt, durch ein gehärtetes Filter filtriert und bei 20° polarisiert. Je 50 cem des Filtrats werden mit 5 cem 38,8proz. HCl bei 20—25° stehen gelassen. Jetzt wird mit NaOH gegen Phenolphthalein neutralisiert und im 400 mm-Rohr polarisiert. Korrigierte Invertpolarisation = Ablesung der schwächeren Lösung $\cdot 4$ — Ablesung der schwächeren Lösung (P^1) und direkte Polarisation P = Ablesung der verdünnten Lösung $\times 4$ (bei obiger nicht invertierter Polarisation) — Ablesung der stärkeren Lösung (ebenfalls der nicht invertierten), korrigiert mit dem Volumen des Niederschlages. Darauf ergibt sich für Rohrzucker

$$\text{Rohrzucker}^2) = \% = \frac{26000(P - P^1)}{W(141,7 - T/2)}$$

wobei W = angewandte Menge Milch und T = Temperatur in Zentigraden ist¹⁾. Nach Koagulation der verdünnten Milch mit Essigsäure wird abgekühlt, geklärt und nach dem Filtrieren polarisiert. (Wert: a_1). Jetzt wird mit Salzsäure bei 68—70° invertiert, neuerlich polarisiert und auf dem Volumen ohne HCl umgerechnet (Wert: a_2). —

$$\text{Rohrzucker}^2) = \frac{a_1 - a_2}{1,755}.$$

Eine rasche Methode zur Bestimmung des Zuckers im Kuchen (mehr als 10% Zucker enthaltendes Produkt) hat Herter³⁾ publiziert. — 1 g Ware wird mit 10 g Wasser und Hefe vergoren; dann vergleicht man die entwickelte Menge CO_2 mit der Menge CO_2 , die von 10 cem einer 1proz. Rohrzuckerlösung gebildet werden. — Bestimmung in Bäckereierzeugnissen: Der wässrige Auszug wird mit basischem Bleiacetat und Na_2SO_4 -Lösung oder CuSO_4 -Lösung geklärt, invertiert und der reduzierende Zucker bestimmt⁴⁾. Die zu einem Gebäck zugesetzte Zuckermenge läßt sich infolge der starken enzymatischen Wirkung im Backofen nicht genau ermitteln. Beim zuckerhaltigen Einback zeigt die ermittelte Zuckerart eine ziemlich gute Übereinstimmung mit der zugesetzten Menge, wenn man das Mehl als zuckerfrei annimmt, dagegen wird bei der gleichen Annahme im Zwieback ungefähr 1% zu wenig gefunden⁵⁾.

Bestimmung mittels Invertase⁶⁾⁷⁾: Man bereitet eine Invertaselösung durch Autolyse der Hefe in Gegenwart von Toluol. — Das so gewonnene Dialysat hält seine Aktivität lange aufrecht. Diese Invertase ist unwirksam auf α -Methylglucosid, auf Maltose und Lactose, spaltet dagegen Raffinose. Eine aus obergäriger Hefe bereitete Lösung bewirkte nach Parne und Harding eine Verminderung der Drehung der Raffinose von + 123° auf + 63,9°. — Eine aus untergäriger Hefe bereitete Lösung bewirkte eine Verminderung der Drehung derselben Raffinoselösung von + 123° auf + 14,9°. H. Pellet arbeitete ein Verfahren aus, wobei die Saccharose mit Hefe in $\frac{1}{2}$ —1 Stunde invertiert wird⁸⁾. Inversion durch Invertase salicylierter Hefe⁹⁾. Da die Invertase jetzt als starke Lösung in sterilen Ampullen leicht erhältlich ist und das Vorurteil der Zuckerchemiker sich als unberechtigt erwies, ist die Zuckerbestimmung durch das Invertaseverfahren viel genauer und einfacher als die Hydrolyse durch Säure¹⁰⁾.

Physiologische Eigenschaften (Bd. II, S. 391; Bd. VIII, S. 200): Rohrzucker wird von *Micrococcus spumaeformis* assimiliert¹¹⁾. Durch Vorbehandlung mit Glucose oder Lactose wird die Inversionsfähigkeit von *Bacillus Delbrücki* gegenüber Rohrzucker um über 100° gesteigert¹²⁾. — Unwirksamer Stoff bezüglich der Bildung von Harnstoff spaltendem Ferment

¹⁾ G. W. Knight u. G. Formanek, Journ. of industr. a. engin. chem. **8**, 28—31 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 639.

²⁾ Pietro Chiarina, Giorn. farm. chim. **65**, 401—404 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 494.

³⁾ W. Herter, Zeitschr. f. d. ges. Getreidewesen **10**, 6—8 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 938.

⁴⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **36**, 856—857 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 834.

⁵⁾ H. Kalning u. A. Schleimer, Zeitschr. f. d. ges. Getreidewesen **11**, 112—114 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 342.

⁶⁾ C. S. Hudson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **36**, 1571 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 795; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **32**, 207—212 [1915]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1149.

⁷⁾ Ogilvie, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerindustrie **1911**, 509; Chem. Centralbl. **1911**, II, 231.

⁸⁾ H. Pellet, Ann. chim. analyt. appl. **20**, 121—122 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 529.

⁹⁾ H. Pellet, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **33**, 89—93 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1147.

¹⁰⁾ T. Swann Harding, Sugar **23**, 546—548 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, II, 152.

¹¹⁾ Henri Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **160**, 151—152 [1915].

¹²⁾ Hans Euler u. Harald Cramer, Biochem. Zeitschr. **67**, 203—208 [1914].

durch Bakterien¹⁾. Erscheinungen beim Wachstum von Mikroorganismen auf stark rohrzuckerhaltigen Nährböden²⁾. — Wird von *Oidium lactis* nicht angegriffen, nicht assimiliert³⁾. *Sterigmatocystis nigra* verbraucht in einer Nährlösung, die sich von der Raulinschen dadurch unterscheidet, daß der N lediglich in Form von Ammoniumsalz und im Verhältnis zum C wie 1 : 16 oder 1 : 32 geboten wurde, die beiden Komponenten des Rohrzuckers bis zum vollständigen Verschwinden des Zuckers gleichmäßig. Wird aber HCl zugefügt oder die N-Nahrung verringert, so ist die Glucose bereits völlig verbraucht, wenn die Fructose noch größtenteils vorhanden ist⁴⁾.

Die Entwicklung des sexuellen Plasmas verschiedener Schimmelpilzarten wird auf rohrzuckerhaltigen Nährböden hervorgerufen und gefördert⁵⁾. So bildet *Penicillium glaucum*, *Aspergillus oryzae* Cohn Perithezien. *Aspergillus Wentii* Wehmer bildet größere Ascogone wie andere Aspergillaceen; *Rhizopus nigricans* Ehrenb. auf 48,7 % Rohrzuckerlösung reichliche Zygosporien. — Beim Wachstum in hochkonzentrierten Rohrzucker-nährböden muß der betreffende Pilz, um den Verteilungskoeffizienten der Sauerstoff-Wasser-Verbindungen zu seinen Gunsten zu verschieben, die Sauerstoffaufnahme beschleunigen. Die Chondriomiten steigern ihre Leistungsfähigkeit durch Vergrößerung der Oberfläche der Chondriosomen, welcher Zustand für die Entstehung von sexuellem Plasma und Kern notwendig ist. — Auch gelang es, verschiedene Bakterien auf 50 und mehr Prozent Rohrzucker enthaltenden Nährböden zum Wachstum zu bringen⁶⁾. Die Pilze *Penicillium glaucum* Brefeld, *Citromyces* Wehmer, *Aspergillus candidus* Wehmer, *Aspergillus Wentii* Wehmer, *Aspergillus Oryzae* Cohn, *Rhizopus nigricans* und *Monascus purpureus* Went. wachsen auf stark zuckerhaltigen Nährböden gut. *Penicillium brevicaula* Sacc. kam nicht zum Wachstum. Bei den meisten Aspergillaceen konnten Erscheinungen von Sexualität nicht beobachtet werden. Nur *Penicillium glaucum*, *Aspergillus Oryzae* bildeten nach 20 Tagen Perithezien und *Rhizopus nigricans* Zygoten⁶⁾. Die Inversionsfähigkeit von *Penicillium glaucum* Brefeld nimmt vom 4. Wachstumstage an stark ab. Die Conidien zeigten bei einem Versuch nur $\frac{1}{3}$ der Inversionsfähigkeit des conidienfreien Mycels. Temperaturoptimum unterhalb 16°⁷⁾. Der Aufbau der durch die Schimmelpilze (*Aspergillus*- und *Penicillium*arten) in geeigneten Nährlösungen (sterilisierte Zuckerlösungen mit NH₄-Salzen der Mineralsäuren, 0,2% MgSO₄ und K₂HPO₄) gebildeten Pilzstärke erfolgt aus Rohrzucker usw.⁸⁾. Das Wachstum von *Aspergillus niger* und *Citromyces glaber* in peptonhaltiger Nährlösung erfolgt viel schneller bei Zusatz von Rohrzucker, und Anhäufung von NH₃ findet erst, wenn der Zucker verbraucht ist, statt. Die Wirkung auf die Erhaltung des N nimmt mit steigender Zuckerkonzentration zu. — Bei Gegenwart verwertbarer Kohlenhydrate im Boden decken die Bodenorganismen ihren C-Bedarf aus diesen. Hierdurch wird die Vermehrung der Bodenbakterien, da die Eiweißmolekel weniger angegriffen werden, gefördert und an für höhere Pflanzen verwertbarem Eiweiß angereichert⁹⁾. Der Nährwert als C-Quelle für *Aspergillus niger* ist demjenigen der Glucose und Fructose vollkommen gleich¹⁰⁾. Dient als C-Quelle für *Aspergillus niger* bei der Stärkebildung¹¹⁾.

Abbau durch *Aspergillus glaucus*¹²⁾. *Aspergillus glaucus* entwickelt sich am schnellsten in Fructoselösungen, langsamer in Glucose oder Rohrzuckerlösung. — Dabei nimmt die Drehung sämtlicher Lösungen konstant ab. Bei Verwendung von Rohrzucker zeigt sich zunächst eine Umkehrung der Rechtsdrehung in Linksdrehung und Zunahme des Reduktionsvermögens, dann eine Abnahme von Drehung und Reduktionsvermögen, aber nicht bis zum

¹⁾ Martin Jacoby, Biochem. Zeitschr. **79**, 35—50 [1917]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 793.

²⁾ N. Bezssonof, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II, **50**, 444 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 202.

³⁾ Beijerinck, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**, 1089 bis 1097 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 761.

⁴⁾ Marin Molliard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **167**, 1043—1046 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 873.

⁵⁾ N. Bezssonof, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **37**, 136—148 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 438.

⁶⁾ N. Bezssonof, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **36**, 646—648 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 873.

⁷⁾ H. v. Euler, Fermentforschung **4**, 242 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 356.

⁸⁾ Friedrich Boas, Biochem. Zeitschr. **78**, 308—312 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 523.

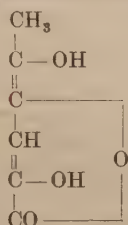
⁹⁾ Selman A. Waksman, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1503—1512 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 34.

¹⁰⁾ H. J. Waterman, Folia microbiol. 2. Heft 2, 27 S. [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 485.

¹¹⁾ Friedrich Boas, Biochem. Zeitschr. **86**, 110—124 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 848.

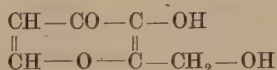
¹²⁾ F. Traetta-Mosca, Ann. chim. appl. **1**, 477—492 [1914]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 310.

völligen Verschwinden. — Aus der Reaktionsflüssigkeit läßt sich in sämtlichen Fällen ein Abbauprodukt isolieren. — Man läßt z. B. Rohrzucker zwei Monate lang mit *Aspergillus glaucus* gären, dann wird das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Essigäther extrahiert. — Dabei gewinnt man farblose, prismatische Nadeln aus Aceton, die sich am Licht violett färben. — Der Schmelzpunkt ist 154° . Das Präparat ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, weniger löslich in Äther und Essigäther, unlöslich in Benzol und Chloroform. Es ist unbeständig gegen Permanganat. — Nach den Analysen und Eigenschaften besitzt sie die Zusammensetzung $C_6H_5O_4$ und mit Vorbehalt folgende Konstitution:

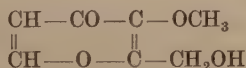


Die wässrige Lösung gibt mit Kupferacetat ein himmelblaues krystallinisches Pulver, bestehend aus mikroskopischen Spießen, die folgende Zusammensetzung: $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ zeigen. — Nimmt bei Gegenwart von Palladium die zwei Doppelbindungen entsprechende Wasserstoffmenge auf. Das Hydrierungsprodukt konnte bisher nicht krystallisiert erhalten werden. Liefert mit Brom in Eisessiglösung eine bromhaltige Verbindung, die in farblosen, bei 99° schmelzenden Tafeln krystallisiert. — Die Diacetylverbindung entsteht beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure und krystallisiert aus Essigäther in farblosen Nadeln, die bei 102° schmelzen. Bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Pyridin bildet sich die Dibenzoylverbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. — Es bildet weiße Täfelchen aus Alkohol, die bei $134\text{--}135^{\circ}$ schmelzen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther, löslich in wässrigem Alkohol und Benzol, löslich in kaltem Eisessig und Salzsäure. Die freie Substanz wird von Bierhefe unter Bildung von Alkohol vergoren.

Die Verbindung, die sich bei der Gärung mit *Aspergillus glaucus* bildet, ist nach den neueren Untersuchungen von F. Traetta-Mosca und M. Preti¹⁾ ein Oxymaltol²⁾ folgender Konstitution:



Mit Diazomethan entsteht der Methyläther $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{OCH}_3$ (Nadeln aus Essigäther, Schmelzpunkt 165°).



Liefert beim Kochen mit Barytwasser unter Ausschluß von Kohlensäure neben Ameisensäure und Oxalsäure Acetolmethyläther, der als p-Nitrophenylhydrazon $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ (Nadeln, Schmelzpunkt 110°) identifiziert wurde. — Beim Erhitzen und Eindampfen mit Ammoniak liefert der Methyläther das Pyridon $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{N}$ (rosettenförmig gruppierte Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 95°). — Gibt mit Eisenchlorid eine intensive Gelbfärbung.

Entblätterte Stengel von Sorghum enthalten in 100 ccm Saft Glucose: 0,80—2,75 g, Fructose 0,23—1,91 g, Rohrzucker 0,24—14,04 g. Die Menge des Gesamtzuckers, 2,38—15,07 g, wuchs vom 10. August bis 30. November. Auch zeigt sich eine Synthese des Rohrzuckers in der Pflanze auf Kosten ihrer einfacheren Bestandteile³⁾. Die im beschatteten Kasten aufgewachsenen Sorghumpflanzen erreichten das Maximum an Rohrzucker und Gesamtzucker früher als die normalen, die Zuckermenge blieb aber niedriger als normal. Durch Kastration erfolgte keine Erhöhung des Zuckergehaltes⁴⁾. Alte Kartoffeln mit 0,25% direkt reduzierendem Zucker und

¹⁾ F. Traetta-Mosca u. M. Preti, **51**, II, 269 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 277.

²⁾ Peratoner, Tamburello, Gazz. chim. ital. **36**, I, 33 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 1106.

³⁾ Daniel Berthelot u. René Trannoy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **166**, 824—827 [1918]; — Chem. Centralbl. **1918**, II, 739.

⁴⁾ Daniel Berthelot u. René Trannoy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **166**, 907—910 [1918]; — Chem. Centralbl. **1918**, II, 740.

0,2% Rohrzucker enthielten nach dem Trocknen bei 40° 3,2% Rohrzucker; nach dem Trocknen bei 105° blieb der Rohrzuckergehalt unverändert, während die reduzierenden Zucker in Stoffe umgesetzt werden, welche Fehlingsche Lösung nicht reduzieren. Die mit flüssiger Luft vorbehandelten Kartoffeln zeigen bei nachträglichem Trocknen bei 40° keine Zunahme des Rohrzuckergehaltes¹⁾.

Der Rohrzuckergehalt der Kartoffeln, welche 74,5 Stunden bei 35–40° getrocknet wurden, stieg im Höchstfalle von 0,1 auf 1,8%. Die Einwirkung von Narcotics und von 50proz. Alkohol hinderte die Wirkung der Amylosaccharose völlig²⁾.

In den Blättern verschiedener Pflanzen treten alle anderen Zuckerarten gegenüber dem Rohrzucker zurück; nur bei *Vitis vinifera* wird er in der Nacht von der Fructose um wenig übertroffen³⁾. In allen Fällen nimmt der Gehalt in der Dunkelheit ab. Den höchsten Gehalt zeigte *Musa Ensete* mit 7,36% am Tage; dann folgen *Canna*, *Tropaeolum* und *Vitis*, am wenigsten hat *Cucurbita* mit 2,63%. Während der Nacht geht der Rohrzucker bei *Cucurbita* vom $\frac{2}{3}$ fachen des Gesamtzuckers auf das $\frac{1}{2}$ fache, bei *Vitis* vom $\frac{1}{2}$ fachen auf das $\frac{1}{3}$ fache, bei *Musa* vom $\frac{5}{6}$ fachen auf das $\frac{5}{11}$ fache zurück, nur bei *Tropaeolum* bleibt das Verhältnis konstant. In keinem Falle macht der Rohrzucker während des Tages viel weniger als die Hälfte des Gesamtzuckers aus. — Der Rohrzucker kann sehr wohl als das erstgebildete Kohlenhydrat bezeichnet werden, wobei eine intermediäre Entstehung niedrigerer Zucker angenommen werden muß, welche andauernd in das Disaccharid umgewandelt werden. Monosen (Glucose und Fructose) in größerer Menge, rühren von einer nachträglichen Spaltung des Disaccharids her³⁾. In den Früchten besitzen die Zellen von verschiedener Widerstandsfähigkeit gegen Druck nicht dieselbe Zusammensetzung. Bald zeigen die am wenigsten widerstandsfähigen Zellen den geringsten Gehalt an Säure und reduzierendem Zucker und den größten Gehalt an Saccharose, bald die widerstandsfähigsten Zellen. Bei Pflaumen und Aprikosen enthalten die am wenigsten widerstandsfähigen Zellen die geringste Menge an Säure. Hierdurch wird der verschiedene Geschmack dieser Früchte vor und nach dem Kochen erklärt⁴⁾.

Um die Tatsache zu erklären, daß Rohrzucker in Fruchtsäften nicht oder nur sehr langsam invertiert wird, obgleich die Menge der vorhandenen freien Säure zur Inversion ausreichend wäre, braucht man nicht anzunehmen, daß sich Zucker und Säure in getrennten Behältern befinden, wenn man berücksichtigt, daß die Dissoziation der Säure von der Menge der gleichzeitig anwesenden Salze abhängig ist⁵⁾.

Die schlechte Zuckerernte des Jahres 1911 ist einesteils auf den Mangel an den wichtigsten für die Chlorophyllwirkung der Blätter wesentlichen Bestandteile zurückzuführen und andernteils auf eine Hemmung der Entwicklung der Blätter. Demgegenüber war die ausgezeichnete Ernte des Jahres 1912 verursacht worden durch die Gleichmäßigkeit des Wachstums und den Überfluß an für die Chlorophyllwirkung der Blätter wichtigen Stoffen zu einer Zeit, zu welcher die klimatischen Verhältnisse der Bildung des Zuckers am günstigsten waren⁶⁾.

Es hat sich die Regel bestätigt, daß sich in normalen Jahren in der Rübe bis Ende Juli das erste, bis Ende August das zweite und bis Ende September das letzte Drittel sämtlicher geernteten Zuckers bildet, und daß in ungünstigen, hauptsächlich dürrer Jahren der normale wöchentliche Zuwachs von 6 g Zucker bei weitem nicht erreicht wird⁷⁾. Der Strunk der Zuckerrübe enthält stets reduzierende Stoffe, deren Menge mit der Entwicklung des Strunks abnimmt, aber niemals völlig verschwindet. — Der Rohrzucker nimmt während der Nacht in solchen Blättern ab, deren Basis in destilliertem Wasser eintaucht, ohne daß in dem Wasser Zucker nachweisbar ist. — Der Rohrzucker der Blätter kann sich demnach umwandeln unabhängig von der Verbindung zwischen Blatt und Strunk. Der Blattstiel enthält im unteren Teil eine beträchtliche Menge von Invertzucker. — Die Wurzel scheint also aus den Blättern einerseits Rohrzucker zu erhalten, welcher aufgespeichert wird, andererseits aber auch reduzierende

¹⁾ H. J. Waterman, Chem. Weekblad **13**, 122–127 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 855.

²⁾ H. J. Waterman u. H. C. A. Holleman, Chem. Weekblad **16**, 1230–1231 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 888.

³⁾ W. Gast, Zeitschr. f. physiol. Chemie **99**, 1–53 [1916]; — Chem. Centralbl. **1917**, I, 1009–1011.

⁴⁾ E. Demoussy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **161**, 443–445 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 164.

⁵⁾ H. Colin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **171**, 316 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 595.

⁶⁾ L. Cassel, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **30**, 869–880 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 696.

⁷⁾ K. C. Neumann, Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen **38**, 72–74 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 2143.

Zucker zu empfangen, welche polymerisiert werden. Der Eintritt der Zucker in die Wurzel wird durch den osmotischen Druck, unter welchem die Zucker im Gemisch stehen, geregelt¹⁾. Der Zuckergehalt steigt beständig in der Rübe von Ende Juli bis zum November, dann fällt er wieder. — Es besteht durchaus kein Zusammenhang zwischen dem Verhältnis Blattgewicht : Wurzelgewicht und dem Zuckerreichtum, ebenso ließen sich keine Zusammenhänge zwischen Rübenform und Zuckergehalt feststellen²⁾. Über die Beziehungen zwischen dem Zuckergehalte und den chemischen Merkmalen der Nachkommenschaft einer und derselben Mutterrübe in der ersten Generation³⁾. Neuere Versuche bestätigen die Behauptung, daß die öftere Entblätterung den Zuckergehalt der Zuckerrüben merklich drückt⁴⁾. Über die Erschwernisse der Beobachtung des Vererbungsvorganges im Zuckergehalte der Betarüben hat Plahn-Appiani⁵⁾ publiziert.

Im Rübenblatt geht die Assimilation der CO_2 bis zur Bildung von Rohrzucker vor sich daneben ist Invertzucker vorhanden. Bei der Wanderung nach der Wurzel wird sie invertiert. In der Rübenwurzel findet wieder die Synthese zu Rohrzucker statt. Die plötzliche Umwandlung des Invertzuckers zu Rohrzucker in der Höhe des Rübenhalses ist sehr bemerkenswert; die Blattstiele enthalten am Grunde, wo sie also in den Rübenhals übergehen, bereits fast ausschließlich wieder Rohrzucker; es ist aber keine genügend ausgebreitete Zwischenschicht bekannt, in der man den Übergang des Invertzuckers in Rohrzucker unmittelbar wahrnehmen könnte⁶⁾.

Die Hydrolysegeschwindigkeit mittels Fermenten ist mit der Fluidität der Zuckerlösung proportional⁷⁾. Da die bei der Zuckerinversion auftretenden Produkte die innere Reibung der Lösungen verändern, so kann die Änderung der Hydrolysegeschwindigkeit hierdurch erklärt werden⁸⁾.

Hudson und Paine⁹⁾ zeigen, daß die Inversion des Rohrzuckers durch Invertase kein mobiles Gleichgewicht bildet und auch innerhalb der den Versuchen zugrunde liegenden Bedingungen keine reversible oder im Gleichgewicht befindliche Reaktion darstellt⁹⁾. Bei der Hydrolyse des Rohrzuckers durch Invertase in neutraler Lösung steigt das Reduktionsvermögen der Lösung gegenüber Kaliumpermanganat mit der Zeit rasch an, ein Beweis für die Gegenwart der Äthylenoxydform der Fructose. Hydrolysiert man in Gegenwart von Salzsäure, so verläuft die Reaktion langsamer; die Umlagerung wird durch die Säure befördert. Anormale Ergebnisse wurden erhalten, als das Gemisch von Zucker und Säure vor dem Zusatz von Kaliumpermanganat neutralisiert wurde, da diese Lösungen ungefähr zweimal so reaktionsfähig gegen Kaliumpermanganat zu sein scheinen¹⁰⁾.

Die diastatische Inversion des Rohrzuckers ist als eine katalytische Reaktion aufzufassen, bei der sich der Katalysator vorübergehend mit dem umzuwandelnden Stoffe vereinigt; die Schnelligkeit, mit der die Bildung dieses Zwischenkörpers erfolgt, ist unendlich groß im Verhältnis zur Schnelligkeit, mit der die Aufspaltung geschieht. Der Fortgang des Vorgangs hängt von dem Verhältnis der Konzentrationen des Zuckers und des Enzyms ab; sinkt es unter eine der angewendeten Enzymlösung eigentümliche Grenze, so folgt die Reaktion dem Wilhelmy'schen Gesetze, und es ist die Schnelligkeit der Hydrolyse proportional dem Zuckergehalte und unabhängig von der Menge der Invertase. Steigt das Verhältnis über diese Grenze, so ist die Schnelligkeit der Hydrolyse erst beständig und nimmt dann ab; sie ist proportional dem Ge-

¹⁾ H. Colin, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **159**, 687 [1914].

²⁾ O. Munerati, G. Mezzadrolu u. T. V. Zapparoli, *Staz. sperim. agrar. ital.* **48**, 85—136 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1915**, I, 1081.

³⁾ K. Anderlik u. J. Urban, *Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen* **40**, 107—113 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, I, 308.

⁴⁾ O. Munerati, G. Mezzadrolu u. T. V. Zapparoli, *Staz. sperim. agrar. ital.* **48**, 743—771 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1916**, I, 308.

⁵⁾ Plahn-Appiani, *Centralbl. f. Zuckerindustrie* **28**, 7—8 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 656.

⁶⁾ H. Colin, *Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist.* **38**, 331—338 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 1288.

⁷⁾ H. Colin u. A. Chaudun, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **168**, 1274 [1919] *Chem. Centralbl.* **1919**, III, 876.

⁸⁾ H. Colin u. A. Chaudun, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **169**, 849 [1919] *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 413.

⁹⁾ C. S. Hudson u. H. S. Paine, *Journ. of Amer. Chem. Soc.* **36**, 1571 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 795.

¹⁰⁾ Edward Frankland Armstrong u. Thomas Percy Hilditch, *Journ. Chem. Soc. London* **117**, 1086—1090 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 74.

halte an Invertase und unabhängig von der Konzentration des Zuckers, falls diese nicht zu hoch ist¹⁾. Die durch durchdringende Ra-Strahlung bewirkte Inversion von Rohrzuckerlösung scheint eine primäre, nicht durch vorangehende Bildung von H_2O_2 und dadurch bedingte Bildung von Säure verursachte Wirkung zu sein, da sie auch in alkalischer Lösung eintritt²⁾.

Durch das Backen erleidet ein Gebäck (Zwieback) einen Verlust an Zucker, dessen größter Wert ein Verlust von $\frac{1}{7}$ der berechneten Zuckermenge war³⁾.

Wird von der Jalanderschen Ricinuslipase beim Erhitzen der Mischung bis 65—70° gespalten; dagegen wird er von der Falkschen und Nelsonschen Ricinuslipase nicht gespalten.

Wird durch die Extrakte aus Robinienrinde und Robiniensamen invertiert. — Wird von den Phasinen aus weißen, schwarzen und grünen Sojabohnen, durch das Enzym der Erderbse nicht gespalten. — Wird durch die Samenphasine von *Phaseolus Mungo* und *Phaseolus Max*, durch das Enzym der Erdnuß, durch die Samenauszüge von *Datura Stramonium*, *Digitalis purpurea*, *Delphinium consolida*, *Atriplex hortensis*, durch das Enzym der Sesamkuchen gespalten. Wird durch das Enzym der *Sphenostylis stenocarpa* invertiert⁴⁾.

Bleibt bei Einwirkung von Nierengewebe von Kaninchen unverändert⁵⁾. Erleidet unter der Einwirkung von Leukocyten nicht die gleiche Umwandlung wie Glucose, liefert keine Milchsäure⁶⁾. Durch die Milchdrüsenextrakte wird eine Spaltung von Rohrzucker bewirkt⁷⁾. Übt auf die feinflockige Gerinnung der Milch, gegenüber Milchsucker und besonders Polysacchariden, den geringsten Einfluß aus⁸⁾. Zuckerzusätze in höheren Prozentsätzen zu verschiedenen starken Milchmischungen lassen die an sich kompakte Gerinnung einer Kuhmilch-Wassermischung bedeutend lockerer und feinflockiger werden, doch nie so ausgesprochen wie die Polysaccharide (Hafererschleim- und Hafermehlmischungen⁹⁾).

Blutserum, das nach parenteraler Zufuhr von Rohrzucker gewonnen wurde, spaltet nicht nur diesen, sondern bildet aus Fructose Milchsucker⁹⁾. Das normale Kaninchenblutserum spaltet Rohrzucker nicht. Wird aber den Tieren vorher Rohrzucker injiziert, so wird Rohrzucker durch das aus diesem Blute gewonnene Serum hydrolysiert¹⁰⁾. Das normale Hundeserum spaltet Rohrzucker nicht. Wird aber den Tieren vorher Rohrzucker injiziert, so zeigt sich in einigen Fällen, daß der Zucker hydrolysiert wurde, bei anderen Versuchen war das nicht der Fall¹¹⁾.

Etwas Sicheres über die Bedingungen, unter denen das Blutserum nach der intravenösen Zuckereinspritzung die Fähigkeit erhält, Rohrzucker zu spalten und Milchsucker zu bilden, läßt sich nicht sagen. Nach kleinen Rohrzuckermengen, wie sie Abderhalden und Kapfberger¹²⁾ benutzt haben, konnte in den Versuchen von Kumagai¹³⁾ das Auftreten von Invertin im Blute nicht beobachtet werden. Bei Hunden konnte manchmal Invertin beobachtet werden, Amylase nur gelegentlich; eine Umwandlung von Fructose und Glucose sowie eine Bildung von Milchsucker wurde nicht gefunden. Bei Versuchen an Kaninchen wurden die Angaben Kumagais teils bestätigt. In dem Rohrzuckerserum sind Fermente vorhanden, die die Bildung von d-Galaktose und Lactose, aus Rohrzucker d-Glucose und d-Fructose bewirken. Diese Fermente, die den Aufbau von Zuckern dadurch ändern, daß bei erhaltenem C-Gerüst eine teilweise Umlagerung von OH, H bzw. O innerhalb des Moleküls stattfindet,

¹⁾ Andrée Chaudun, *Biochem. Journ.* **15**, 494 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 1229.

²⁾ A. Fernau, *Biochem. Zeitschr.* **102**, 246—250 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 773.

³⁾ E. Alpers, *Veröffentlich. a. d. Geb. d. Militär-sanitätsw.* Heft **72**, 84—92 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 1063.

⁴⁾ Iwan L. Wakulenko, *Landwirtsch. Versuchsstat.* **82**, 313—391 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 1959.

⁵⁾ P. A. Levene u. G. M. Meyer, *Journ. of Biolog. Chem.* **18**, 469—475 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 1156.

⁶⁾ P. A. Levene u. G. H. Meyer, *Annales de l'Inst. Pasteur* **30**, 155—159 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, II, 151.

⁷⁾ F. Röhmman, *Biochem. Zeitschr.* **93**, 237—252 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1919**, I, 671.

⁸⁾ Erich Aschenheim u. Georg Stern, *Berl. klin. Wochenschr.* **57**, 156—157 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, II, 501.

⁹⁾ F. Röhmman u. T. Kumagai, *Biochem. Zeitschr.* **61**, 464—468 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 2061.

¹⁰⁾ Emil Abderhalden u. F. Wildermuth, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **90**, 388—418 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 2114.

¹¹⁾ Emil Abderhalden u. L. Grigorescu, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **90**, 419—436 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 2115.

¹²⁾ Abderhalden u. Kapfberger, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **69**, 25 [1910].

¹³⁾ Kumagai, *Biochem. Zeitschr.* **61**, 464 [1914].

werden „Stereokinasen“ genannt. Außer diesen Fermenten ist im Rohrzuckerserum noch ein Ferment vorhanden, das d-Galaktose und d-Glucose zur Lactose kuppelt (Galactosidoglucose oder Lactase). Zur Charakteristik der Produkte erwies sich die Prüfung der Löslichkeit und Krystallform der Phenylsazone als wichtigstes Hilfsmittel.

Wenn nach der intravenösen Rohrzuckereinspritzung Invertin und Stereokinasen im Blute erscheinen, so werden im Harn neben Rohrzucker und Fructose, Galaktose und Lactose nachgewiesen. Diese Umwandlung tritt auch im Körper ein, ohne die betreffenden Fermente im Blute. — Ähnliche Beobachtungen werden nach intravenöser Injektion von Fructose gemacht. — Bei der Übertragung eines Rohrzuckerserums (Rohrzuckerimmunsersums) auf nicht mit Rohrzucker behandelte Tiere ergeben sich folgende Möglichkeiten: 1. Das fermenthaltige Serum behält zunächst annähernd gleiche Stärke, nimmt dann allmählich ab; 2. bei der Übertragung werden die Fermente, die im übertragenen Serum nicht enthalten zu sein scheinen, nach der Übertragung auf ein nicht mit Rohrzucker vorbehandeltes Tier der gleichen oder einer anderen Art wirksam; 3. unwirksame Sera von mit Rohrzucker vorbehandelten Tieren werden bei der Übertragung nicht wirksam.

Bei einem Hunde wandelte der Traubenzucker nach der Exstirpation des Pankreas und nachfolgender Injektion eines aktiven Rohrzuckerserums in Milchzucker um. Diese Beobachtung erklärt sich durch die Erscheinungen der passiven Immunisierung. Die Hunde, deren Serum keine Stereokinasen enthielt, scheiden nach oder während der parenteralen Zufuhr von Rohrzucker unter der Einwirkung von Phlorrhizin keinen Milchzucker aus.

Es ist nicht wahrscheinlich, daß der Organismus erst durch die parenterale Zufuhr von Rohrzucker die Fähigkeit zur Bildung der Fermente erlangt¹⁾.

Rohrzucker wurde Kaninchen, Ziegenböcken, Hunden, einem Schaf und Ferkel subcutan und intravenös injiziert. Beim Schaf und Ferkel wurde die Rohrzuckermenge im Harn wiedergefunden, bei den anderen wurden schwankende Mengen zurückgehalten, bei großen Gaben bis etwa 40%. Nach großen Mengen zeigten sich Nierenschädigungen. In keinem Falle gelang der Nachweis von Invertin im Blute²⁾. Rohrzuckerinjektionen an säugenden und an solchen, wo sich die Drüse auf ihre Funktion vorbereitet, oder wenn sie nach der Lactation ihre Tätigkeit eingestellt hat, haben ergeben, daß die betreffenden Fermente bei trächtigen Tieren (Kaninchen) im Blutserum nach den Einspritzungen ausnahmslos auftreten. Ihre Gegenwart wurde durch Vorhandensein von Invertzucker und Milchzucker im Harn bewiesen. Auch bei einem männlichen Tiere wurde das Auftreten der Enzyme im Blute nachgewiesen. Wässrige Extrakte aus frischer Milchdrüse einer Kuh reagierten auf Rohrzucker in ähnlicher Weise wie die fraglichen Fermente des Blutes. Es ist wahrscheinlich, daß diese Fermente schon unter normalen Verhältnissen von der Milchdrüse gebildet werden. Rohrzuckerzufuhr reizt die Milchdrüse zu gesteigerter Bildung dieser „hervorgelockten“ Fermente³⁾.

Ebenso wie beim Tiere wirkt auch beim Menschen subcutane Injektion von Saccharoselösung in mittleren Dosen steigernd, in größeren wieder vermindernd auf die Gallenabsonderung. In geeigneter Dosierung ist also Rohrzucker als Cholagogum zu betrachten⁴⁾. Vermag subcutan beigebracht, bei 1—10 g das Verhalten und die Dauer äußerer wie innerer Hämorrhagie günstig zu beeinflussen. Beeinflußt das Nierensystem nach keiner Richtung schädlich, selbst bei Anwendung hoher Gaben (10 g täglich) und beim Vorhandensein schwerer Nierenschädigungen⁵⁾.

Beobachtungen mit Rohrzucker (1—10 g subcutan innerhalb 24 Stunden) ergaben, daß der bei Versuchstieren und Menschen mit gesunden Nieren bestehende Einfluß auf die Diurese bei den verschiedenen Nierenerkrankungen mehr oder minder versagt, ohne daß sich hierin ein Unterschied zwischen chronischen und akuten Formen geltend macht; auch das entgegengesetzte Verhalten kleiner und großer Gaben tritt bei Nierenkranken nicht hervor. Das Albumin im Harn wird vermindert. Die Injektionen schädigen den Organismus in keiner Weise⁶⁾. Subcutane Injektionen von 1—10 cem 10% Rohrzuckerlösung wirken auf verschiedene Herzleiden günstig ein. Störungen gastrointestinaler und renaler Natur werden nicht hervor-

¹⁾ F. Röhmann, Biochem. Zeitschr. **72**, 26—100 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 256—258.

²⁾ E. O. Folkmar, Biochem. Zeitschr. **76**, 1—54 [1916]; — Chem. Centralbl. **1916**, II, 585.

³⁾ F. Röhmann, Biochem. Zeitschr. **84**, 382—398 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 455.

⁴⁾ G. G. Cosentino, Arch. di Farmacol. sperim. **21**, 161—171 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**,

II, 22.

⁵⁾ G. G. Cosentino, Arch. di Farmacol. sperim. **21**, 332—344 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**,

II, 511.

⁶⁾ G. G. Cosentino, Arch. di Farmacol. sperim. **21**, 411—440 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**,

II, 511.

gerufen. Bei schweren und ausgedehnten Veränderungen des Myokards wirkt es nicht¹⁾. Subcutane und intravenöse Anwendung von Rohrzucker bei Erschöpfungszuständen und bei Cholera hatte gute Erfolge. In Betracht kommen der Nährwert des Zuckers und die Wirkungen auf Blutdruck und Sekretionen. Beste Gabe täglich 100—150 g²⁾. Zuckerinjektion in die Harnröhre bei Urethritis hat Verminderung der Sekretion zur Folge. Eine Einwirkung auf die Gonokokken ist nicht zu erkennen³⁾.

Die Ergebnisse bei der Behandlung der Tuberkulose mittels 50proz. Rohrzuckereinspritzungen waren wenig günstig⁴⁾.

Winkler⁵⁾ fand keine sicheren Anhaltspunkte für die Wirksamkeit des intramuskulär injizierten Rohrzuckers bei Lungentuberkulose. Gegen die Schweißabsonderung der Phthisiker hat sich eine einmalige Injektion von 10 ccm einer 50proz. Lösung von Rohrzucker mit Zusatz von 2%₀₀ Novocain gut bewährt⁶⁾. Die Beeinflussung der Drüsensekretionen stellt nicht eine spezifische Wirkung der intravenös verabreichten Rohrzuckerlösungen dar, sondern eine allgemeine Wirkung intravenös verabreichter hypertonischer Lösungen überhaupt⁷⁾. Durch intramuskuläre Rohrzuckerinjektionen lassen sich die gleichen Herdreaktionen erzeugen wie durch die Milchinjektionen. Heilerfolge durch Rohrzuckereinspritzungen wurden bei der Behandlung der Gonorrhöe, besonders bei der Cervixgonorrhöe beobachtet⁸⁾.

Relative Giftigkeit (1 = Natriumbenzoat) von Rohrzucker gegenüber Fröschen 6,5, gegenüber Fischen 0,004. In dieser Konzentration lebten die Tiere nicht weniger als 5 Tage und nicht mehr als 7 Tage⁹⁾.

Die Gewichtsveränderungen des Froschgastrocnemius nach einstündigem Verweilen der Muskeln in Reihen verschiedener konzentrierter Lösungen von Rohrzucker hat Körösy¹⁰⁾ untersucht. Kann im Stoffwechsel nervöser Zentralorgane (isolierte Froschrückenmarke) nicht verwertet werden¹¹⁾. Bei an Alkoholgenuß gewöhnten Versuchspersonen führte der Ersatz von Rohrzucker durch eine isodyname Menge Alkohol, entsprechend 270 Cal. bei sonst gleichbleibender Zusammensetzung der Kost, keine Änderung in der relativen Menge der einzelnen N-haltigen Bestandteile des Harns herbei¹²⁾. Abnorm große Gaben von Rohrzucker (300 g) konnten an Hündinnen verabreicht werden, ohne den Zucker im Harn nachweisen zu können. Die Vorbedingungen für solche überaus günstige Ergebnisse scheinen durch die Gewöhnung an die kohlenhydratreiche Nahrung der Kriegszeit gegeben zu sein¹³⁾.

Beim Menschen wird ständig Zucker im Harn ausgeschieden. Eine Toleranz scheint nur für Glucose und Rohrzucker zu bestehen, doch in geringen und bei einzelnen Personen in sehr verschiedenem Grade¹⁴⁾. Wenn 8—10 g Rohrzucker pro kg Körpergewicht in einer Gabe an Säuglinge verabreicht werden, zeigt der Harn reduzierende Eigenschaften. Pentosen sind nicht vorhanden. Ein Osazon wird ohne vorherige Hydrolyse gebildet, die Drehung ist gleich Null

¹⁾ G. G. Cosentino, Arch. di Farmacol. speriment. **22**, 61—80 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 591.

²⁾ Giovanni Piantoni, Arch. di Farmacol. speriment. **24**, 166—188 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 392.

³⁾ Raffaele Saladini, Arch. di Farmacol. speriment. **25**, 374—385 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 853.

⁴⁾ Eduard Ladek, Wiener klin. Wochenschr. **32**, 985—986 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 1073.

⁵⁾ Alfons Winkler, Wiener klin. Wochenschr. **32**, 983—985 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 1073.

⁶⁾ Otto Paul Gerber, Münch. med. Wochenschr. **66**, 662 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 397.

⁷⁾ Karl Stejskal, Wiener klin. Wochenschr. **34**, 343—344 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 888.

⁸⁾ Hans Hasenbein, Münch. med. Wochenschr. **67**, 1222 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 106.

⁹⁾ Alfred N. Cook u. Sylvanna Elliott, Journ. of industr. a. engin. chem. **8**, 503—504 [1916]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 558.

¹⁰⁾ K. v. Körösy, Zeitschr. f. physiol. Chemie **93**, 154—174 [1914];

¹¹⁾ Elsa Hirschberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 248—254 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 293.

¹²⁾ Frederick S. Hammett, Journ. of Biolog. Chem. **25**, 601—605 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 329.

¹³⁾ C. Brahm, Biochem. Zeitschr. **80**, 242—250 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1017.

¹⁴⁾ Stanley R. Benedict, Emil Osterberg u. Isaac Neuwirth, unter Mitwirkung von W. G. Lyle, Journ. of Biolog. Chem. **34**, 217—262 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 251.

oder sehr gering nach links, Fructose nach Seliwanoff nachweisbar. Gleichzeitige Bestimmungen vor und nach Inversion mit Salzsäure zeigen, daß Rohrzucker, Glucose und Fructose vorhanden sind, Fructose anscheinend im Übergewicht gegen Glucose¹⁾. Die Toleranz der Neugeborenen für Rübenzucker ist nach Groß²⁾ 7,2 g pro kg gegen 3,3 g für Milchzucker.

Wird Hunden parenteral Rohrzucker verabfolgt, so wird der größte Teil desselben unverändert im Harn wieder ausgeschieden; wird kurz vor oder gleichzeitig mit der Verabfolgung des Zuckers Invertase aus Bierhefe injiziert, so nimmt die Menge des ausgeschiedenen Rohrzuckers ab³⁾. Hunden intraperitoneal verabreichter Rohrzucker wurde nicht ausgenutzt, sondern unverändert wieder ausgeschieden⁴⁾. Nach parenteraler Injektion von Rohrzucker an normalen und pankreaslosen Hunden läßt sich im Blute weder polarimetrisch noch reduktometrisch das Auftreten saccharolytischer Fermente nachweisen⁵⁾. Der Grad der Ausnutzung parenteral zugeführten Rohrzuckers ist ein geringer. Bei Hunden wurde 76% im Harn ausgeschieden. Diese Ergebnisse sprechen nicht für eine Bildung von Invertin im Blut durch Rohrzuckerinjektion. Die Ausnutzung wird merklich verbessert, wenn man gleichzeitig wirksames Hefeinvertin injiziert⁶⁾. Durchströmungsversuche an den Lungengefäßen von Hunden zeigten, daß Zugabe von Rohrzucker zur Durchströmungsflüssigkeit in kleinen Dosen Erweiterung, in großen Kontraktion der Gefäßwände bewirkt⁷⁾. An Hunden mit Gallenfistel ergab sich eine Vermehrung der Gallenmenge durch kleine Mengen, Verminderung durch große von subcutan injizierten Kohlenhydraten. Nach Glucose tritt das Maximum schon bei geringerer Menge ein als nach Rohrzucker⁸⁾. Ausschließliche Zuckerkost in Tagesmengen bis zu 400 g bewirkt bei Nierenkranken rasche Ausscheidung der Ödemflüssigkeit unter Besserung des Gesamtzustandes⁹⁾.

Schützt gegen Skorbut weniger gut als Lactose, aber immerhin deutlich¹⁰⁾. Die Behandlung eiternder Wunden mit Zucker hat sich so bewährt, daß sie in vielen Fällen jeder anderen Behandlungsart vorzuziehen ist¹¹⁾. Die Behandlung von Wunden mit Zucker hat sich besonders bei Weichteilverletzungen bewährt. Bei eitrigen Prozessen sind die gebräuchlichen Antiseptica wirksamer¹²⁾. Auch bei eitrigen und infizierten Wunden zeigte sich eine gute Wirkung¹³⁾.

Günstige Erfolge in der Therapie der Ozena (Stinknase) wurden durch Applikation von Zuckerlösungen erhalten¹⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Neigung zur Krystallbildung beginnt bei einem Zuckergehalt von 82%, nimmt dann stetig zu, so daß beispielsweise die Krystallisationsgeschwindigkeit bei 84% Zuckergehalt doppelt so groß ist wie bei einer 83 proz. Lösung¹⁵⁾. Von 86% an nimmt die Krystallisationsneigung wieder ab. — Der erste Krystallkern bildet sich viel langsamer als alle folgenden. — Nach wiederholtem Lösen und Krystallisieren nimmt die Neigung zur Bildung der Krystalle deutlich ab¹⁵⁾. Zuckerkrystalle lassen sich eingebettet in zuckergesättigtem Alkohol, durch Projektion bzw. stark vergrößerte Photographie gut auf ihre

¹⁾ Hans Murschhauser, *Biochem. Zeitschr.* **119**, 328—338; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 887.

²⁾ Pauline Feldmann, *Zeitschr. f. Kinderheilk.* **28**, 325—328 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 1252.

³⁾ S. La Franca, *Biochem. Zeitschr.* **67**, 232—242 [1914].

⁴⁾ Albert G. Hogan, *Journ. of Biolog. Chem.* **18**, 485—496 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 1168.

⁵⁾ Domenico Lo Monaco u. E. Pacitto, *Arch. di Farmacol. sperim.* **19**, 138 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1915**, I, 1215.

⁶⁾ Shigenobu Kuriyama, *Journ. of Biolog. Chem.* **25**, 521—547 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 95.

⁷⁾ Ubaldo Sammartino, *Arch. di Farmacol. sperim.* **19**, 170—192 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1915**, I, 1382.

⁸⁾ D. Lo Monaco, *Arch. di Farmacol. sperim.* **21**, 49—76 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, II, 22.

⁹⁾ Fritz Tedesko, *Wiener klin. Wochenschr.* **29**, 1463—1464 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 267.

¹⁰⁾ W. Pitz, *Journ. of Biolog. Chem.* **33**, 471—482 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, I, 42.

¹¹⁾ Fackenheim, *Münch. med. Wochenschr.* **62**, 1001 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1915**, II, 487.

¹²⁾ Erich Meyer, *Münch. med. Wochenschr.* **63**, 69—70 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, I, 718.

¹³⁾ Friedrich Hercher, *Münch. med. Wochenschr.* **63**, 333 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, I, 718.

¹⁴⁾ Federigo Brunetti, *Arch. di Farmacol. sperim.* **29**, 156 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 775.

¹⁵⁾ P. J. H. van Ginneken, *Chem. Weekblad* **16**, 1210 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1919**, III, 860.

Reinheit prüfen¹⁾. Schmelzpunkt 185°²⁾ entgegen den Angaben früherer Autoren, die 160° angeben.

Die Ursache einer Besonderheit der Löslichkeitskurve des Zuckers in Wasser wurde in dem Verhältnis zwischen der Temperatur und dem Gehalte gesättigter Lösungen an Wasser gefunden; sie führte weiterhin zu einer besonders einfachen Gleichung für die Löslichkeit, deren Grundlagen und Ableitung eingehend erörtert werden³⁾. Löslichkeit bei 20—25° in 100 g Wasser 204,00 g, in 100 g 50proz. Pyridin 38,50 g, in 100 g reinem Pyridin 6,45 g⁴⁾. In Resorcin löslich⁵⁾. Rohrzucker kann von Melcitose durch die größere Doppelbrechung ($\alpha = 1,45$, und $\gamma = 1,57$) erkannt werden sowie durch das Aufbrechen in unregelmäßige Fragmente mit schräger Auslöschung⁶⁾.

Sidersky⁷⁾ gibt eine Tafel der spez. Gewichte $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ reiner Zuckerlösungen, steigend um je 5 Einheiten von 5—90%, und der entsprechenden Kontraktion in Prozent des Volumens, abgeleitet von den von Plato gefundenen spez. Gewichten $\frac{15^\circ}{15^\circ}$. Diese Werte haben sich als die genauesten erwiesen und dürfen allein als Grundlage bei der Untersuchung zuckerhaltiger Zubereitungen dienen⁷⁾. Die Viscosität von Rohrzuckerlösungen hat Powell⁸⁾ ermittelt.

Die osmotischen Drucke der Rohrzuckerlösungen in Pyridin verschiedener Konzentration stimmen nahezu mit den Werten überein, die sich bei Anwendung der Gasgesetze ergeben, dagegen sind diejenigen vom AgNO₃ und vom LiCl viel kleiner als die der Rohrzuckerlösungen von der entsprechenden molekularen Konzentration. Der osmotische Druck nimmt in allen untersuchten Fällen, nachdem er seinen größten Wert erreicht hat, stetig ab, was anscheinend von einer bei längerer Berührung mit dem Pyridin eintretenden Veränderung der Natur der die Rohrzuckerlösung von dem reinen Pyridin trennenden Kautschukmembran herrührt. Die Größe des von einer bestimmten Lösung entwickelten osmotischen Druckes hängt von der Natur der halbdurchlässigen Membran ab⁹⁾. Den Dampfdruck konzentrierter Rohrzuckerlösungen hat Wood¹⁰⁾ untersucht. — Als Nichtelektrolyt besitzt Rohrzucker einen abnorm kleinen Sorptionskoeffizienten¹¹⁾. Philip und Bramlay¹²⁾ bestimmten mittels der Verteilungsmethode den Einfluß von Rohrzucker auf die Löslichkeit von Essigäther, Phenol und Aceton in Wasser. — Das Drehungsvermögen der Lösungen, die etwa nach Bates und Jackson¹³⁾ gereinigt waren, wurde bei einer Lösung von 26 g Zucker in 100 g Lösung bei 20 ± 0,05° genau ermittelt, und zwar für die gelbgrüne Linie ($\lambda = 5461$ Angström) einer Hg-Lampe. Berechnet man aus diesen n-Lösungen die spezifischen Drehungen, so ergeben sich $[\alpha]_D^{20,0} = 5892 \cdot 5 A = 66,529^\circ$ und $[\alpha]_D^{20,0} = 5461 A = 78,342^\circ$. Das Drehungsvermögen der Quarzkeile wurde mit dem der Zuckerlösungen verglichen¹⁴⁾.

Die Einwirkung von Säuren auf das Drehungsvermögen in Gegenwart löslicher Salze untersuchte Saillard¹⁴⁾¹⁵⁾. Äquivalente Menge der gelösten Salze ändert das Drehungsvermögen

¹⁾ George P. Meade, Journ. of industr. a. engin. chem. **13**, 712 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1040.

²⁾ B. Burne, Chem. News **110**, 47 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 821.

³⁾ Ph. Orth, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **31**, 94—103 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1960.

⁴⁾ William M. Dehn, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1399—1404 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 49.

⁵⁾ A. Hochstetter, D.R.P. 268 621, ausgeg. 22. Dez. 1913; Chem. Centralbl. **1914**, I, 310.

⁶⁾ Edgar T. Wherny, Journ. of Amer. Chem. Soc. **42**, 125—128 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 752.

⁷⁾ D. Sidersky, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **37**, 73—80 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 247.

⁸⁾ Charles Wilfrid Roberts Powell, Journ. Chem. Soc. **105**, 1 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1252.

⁹⁾ Alfred E. Koenig, Journ. physical. Chem. **22**, 461—479 [1918]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1074—1075.

¹⁰⁾ D. Orson Wood, Chem. News **112**, 91 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 1094.

¹¹⁾ A. Dietl, Kolloid-Zeitschr. **14**, 319 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 602.

¹²⁾ James Charles Philip u. Arthur Bramlay, Journ. Chem. Soc. London **107**, 377—387 [1915].

¹³⁾ Fr. Bates u. Richard F. Jackson, Journ. of the Wash. Acad. of Sc. **6**, 25—31 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 838.

¹⁴⁾ Em. Saillard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **162**, 31 [1916].

¹⁵⁾ Em. Saillard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **165**, 116—118 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 674.

um denselben Betrag. Säuren sowie H_2SO_3 , $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ ändern es in Gegenwart von NaCl nicht; CO_2 wirkt in Gegenwart von NaCl nicht ein. — Wirkung der Säuren auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers und des Invertzuckers in Gegenwart löslicher Salze¹⁾. Gemische von Rohrzucker und Glucose haben spezifische Drehungen, die die einzelnen Zucker haben würden, wenn jeder allein in einer Konzentration gleich der Konzentration des gesamten Zuckers vorhanden wäre²⁾. Das Drehungsvermögen wird durch Zugabe von Ammoniummolybdat nicht geändert³⁾.

Rohrzucker verliert bei $170-180^\circ$ 2 Mol. Wasser und geht dabei in Caramelan⁴⁾ über. Dieses sollte eine Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_9$ oder $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_{18}$ haben. Es wurde durch die Bildung eines Tetraacetats, eines Tetrabenzoats und eines Tetranitrats (explosiv) als ein vieratomiger Alkohol charakterisiert. Verbindungen des Caramelans mit Phenylhydrazin und Semicarbazid zeigen die Gegenwart einer Keto- oder Aldehydgruppe für C_{24} , doch findet immer weitgehende Wasserabspaltung statt. Konzentrierte, nicht oxydierende Säuren bewirken Wasserabspaltung zu Caramelin, $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$. Verdünnte Säuren bilden Glucose, Methylfurfurolaldehyd und Humussäure. Verdünnte Salpetersäure liefert charakteristische Nitroverbindungen⁴⁾. Einwirkung auf die Cuprokaliumpulverlösung⁵⁾. Versetzt man 1 ccm gesättigte Nickelammoniumsulfatlösung mit der gleichen Menge Rohrzuckerlösung, die mindestens 0,005 g Saccharose enthält, unterschichtet mit einigen Tropfen konzentrierter H_2SO_4 und HCl und kocht die Mischung, so tritt bald eine Gelbfärbung auf, die bei weiterem Kochen je nach der Zuckermenge hell- bis dunkelrot wird und nach dem Erkalten bestehen bleibt. Milchkucker und Traubenzucker geben die Reaktion nicht; mit HNO_3 tritt sie nicht ein⁶⁾.

Versuche zur Oxydation mit KMnO_4 in Gegenwart von FeSO_4 (0,79 g KMnO_4 pro 1 l) zeigten, daß Alkohole besser als Zuckerarten, aber invertierter Rohrzucker weitgehendender als nicht invertierter oxydiert wird⁷⁾. MnSO_4 kann die Oxydation verhindern. Bei der Oxydation einer Lösung von 10 g Rohrzucker in 200 ccm konzentriertem Ammoniak mit Calciumpermanganat wurden 0,5—0,7 g Oxamid erhalten⁸⁾.

Die Tatsache, daß Rohrzucker nach Berührung mit Tabakasche leicht mit einem Streichholz entflammt werden kann, beruht auf der katalytischen Wirkung von Eisenoxyd und kann mit trockenem Rost hervorgerufen werden⁹⁾.

Die von Thomae auf die katalytische Wirkung von Eisenoxyd zurückgeführte Entflammung von Rohrzucker, soll auf der hygroscopischen Wirkung der frischen Asche, die das Krystall- und Konstitutionswasser des schmelzenden Zuckers entfernt, beruhen. Der gleiche Erfolg mit CaCl_2 , geglühtem K_2CO_3 , Na_2CO_3 , P_2O_5 usw.¹⁰⁾. Auch andere Stoffe der Zigarrenasche, z. B. K_2CO_3 , wirken ebenso wie Eisenrost auf Rohrzucker¹¹⁾. Aus den Versuchen über die katalytische Verbrennung des Rohrzuckers schließt Brandt¹²⁾, daß die Stoffe im allgemeinen ohne chemische Einwirkung sind, vielmehr auf mechanischem Wege durch Aufsaugen das Abfließen des schmelzenden Zuckers erschweren und eine lokale Überhitzung herbeiführen.

¹⁾ Em. Saillard, Rev. génér. de chim. pure et appl. [9] **20**, 53—54 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 710 u. **1918**, I, 417.

²⁾ Warren C. Vosburgh, Journ. of Amer. Chem. Soc. **43**, 219—232 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 992.

³⁾ G. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **172**, 1363 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 821.

⁴⁾ Mary Cunningham u. Charles Dorée, Journ. Chem. Soc. London **111**, 589—608 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 615.

⁵⁾ L. Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **161**, 617 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 362; — H. Pellet, Ann. chim. analyt. appl. **20**, 123—125 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 529 und Bull. de l'Assoc. des chim. de Sucre et Dist. **31**, 183 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 295. — L. Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **162**, 145—149 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1229. — E. Saillard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **161**, 591—593 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 584.

⁶⁾ Ferdinand Kryz, Osterr. Chem.-Ztg. **24**, 141—142 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1331.

⁷⁾ A. Doroschewski u. G. Pawlow, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellschaft **47**, 1313, [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 217.

⁸⁾ R. Fosse, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **171**, 398 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 792.

⁹⁾ C. Thomae, Chem.-Ztg. **43**, 747 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 30.

¹⁰⁾ F. C. Gaisser, Chem.-Ztg. **44**, 104 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 564.

¹¹⁾ O. Nolte, Chem.-Ztg. **44**, 104 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 565.

¹²⁾ L. Brandt, Chem.-Ztg. **44**, 881—882 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 831.

In einzelnen Fällen sind wohl auch Reaktionen beteiligt¹⁾. Zur katalytischen Verbrennung des Rohrzuckers²⁾. (Priorität von Beyersdorf.) Die Oxydation der gelösten Sulfite zu Sulfat wird durch die Gegenwart von Rohrzucker verlangsamt³⁾.

Bei einer Temperatur von $124^{\circ} = 1,375$ kg Druck und 3stündigem Erhitzen einer wässrigen Rohrzuckerlösung ist die Inversion fast vollständig⁴⁾.

Versuche zur Inversion von Rohrzuckerlösungen mit synthetischer, optisch-inaktiver Asparaginsäure zeigten, daß sich die Zunahme der Invertzuckerbildung bei gleichen Zeiten und wachsenden Temperaturen, ebenso wie bei wachsenden Zeiten als ziemlich regelmäßig ansteigende Kurve darstellen läßt, die bei höheren Temperaturen schneller ansteigt als bei niederen Temperaturen⁵⁾. Die Einwirkung gewisser Verbindungen auf die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers durch HCl, erkennbar durch Rückgang der Polarisation, ließ auf den basischen Charakter der betreffenden Verbindung und den Grad ihrer Basizität schließen⁶⁾. Bei der Hydrolyse des Rohrzuckers entstehen γ -oxydische Glucose und α -oxydische Fructose, die wahrscheinlich zum Teil in α -oxydische Glucose, und γ -oxydische Fructose umgewandelt werden. — Da aber alle vier Stoffe Gleichgewichte zwischen α - und β -Formen bilden, so ergibt sich, daß die Inversion des Rohrzuckers ein höchst zusammengesetzter Vorgang ist⁷⁾. Die Inversion des Rohrzuckers mit Asparaginsäure folgt dem Guldberg-Waageschen Gesetz sowie diejenige der anderen diesbezüglich untersuchten Säuren⁸⁾.

Versuche über die Inversion von Rohrzuckerlösungen unter Druck wurden von Hubbard und Mitchel⁹⁾ angestellt. — Es zeigte sich, daß bei einer Temperatur von 124° und 3stündiger Einwirkung die Inversion fast vollständig ist. — Bei der Inversion mit Säuren sind 3 Fälle zu unterscheiden: 1. Bei der Hydrolyse durch eine starke Säure (Salzsäure) und Gegenwart der äquivalenten Menge eines Alkalisalzes derselben Säure (Kaliumchlorid) wird die Inversion etwas beschleunigt; 2. bei der Hydrolyse durch eine schwache Säure (Essigsäure) und Gegenwart ihres Alkalisalzes wird die Geschwindigkeit um so mehr verringert, je schwächer die Säure ist; 3. bei Gegenwart einer starken Säure und des Salzes einer schwächeren wird letzteres frei. — Es liegt also Fall 2 vor, falls das Salz sich im Überschuß befindet¹⁰⁾. Kolloidale Kieselsäure vermag ebenso wie Säuren, Invertase und kolloidale Metalle den Rohrzucker in merklicher Weise zu invertieren. — Die invertierende Kraft hängt vom Dispersionsgrade ab¹¹⁾. Rohrzucker wird stärker invertiert, wenn man die Lösung mittels eines Richardsonschen Apparates zerstäubt. — Durch Gegenwart von Elektrolyten wird die hydrolysierende Kraft der Zuckerstäubung noch erhöht¹²⁾. — Rohrzucker wird bei der dunklen elektrischen Entladung hydrolysiert. — Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd war bei den im Vakuum ausgeführten Versuchen nicht nachweisbar. Die Bildung von Säure läßt sich bei einem 30 Stunden lang durchgeführten Versuch in sehr geringer Menge nachweisen¹³⁾.

¹⁾ L. Brandt, Chem.-Ztg. **44**, 881—882 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 831.

²⁾ P. Beyersdorfer, Chem.-Ztg. **45**, 135 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 992. — L. Brandt, Chem.-Ztg. **45**, 135 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 992; — J. Arvid Hedwall, Chem.-Ztg. **45**, 713—714; Chem. Centralbl. **1921**, III, 864. — L. Brandt, Chem.-Ztg. **45**, 714 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 864.

³⁾ Emile Saillard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **160**, 318 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 932.

⁴⁾ W. S. Hubbard u. W. L. Mitchel, Journ. of industr. a. engin. chem. **7**, 609—610 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 593.

⁵⁾ Leopold Radlberger u. Wilhelm Siegmund, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **43**, 29—43 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1556.

⁶⁾ H. J. Waterman, Chem. Weekblad **14**, 1126—1131 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 705.

⁷⁾ Walter Norman Haworth u. James Law, Journ. Chem. Soc. **109**, 1314 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1076.

⁸⁾ L. Radlberger u. W. Siegmund, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **43**, 418 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 396.

⁹⁾ W. S. Hubbard u. W. L. Mitchel, Journ. of industr. a. engin. chem. **7**, 609 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 593.

¹⁰⁾ H. Colin u. M. Lebert, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. **36**, 14 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 154.

¹¹⁾ Albert u. Alexander Mary, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **167**, 644 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 861.

¹²⁾ J. E. Abelson u. J. Aloy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **168**, 1125 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 488.

¹³⁾ Walter Löb, Biochem. Zeitschr. **69**, 36—38 [1915].

Bei der Inversion des Rohrzuckers findet eine erhebliche Kontraktion statt. Diese ist am größten bei der Inversion mit Oxalsäure und mit Invertase¹⁾.

	Spezifisches Volumen		Molekularvolumen		
	aufgenommenes Wasser	Invertzucker	Rohrzucker	Wasser	Invertzucker
Salzsäure.	0,78	0,6267	211,6	14,0	225,6
Oxalsäure	0,67	0,6214	211,6	12,0	223,6
Invertase	0,67	0,6216	211,6	12,0	223,6
Inversion, angenomm. ohne Kontraktion.	1,0	0,638	211,6	18,0	229,6

Bei der Inversion mit Salzsäure ist die Kontraktion anscheinend geringer wahrscheinlich infolge einer sekundären Wirkung der Salzsäure auf den Zucker¹⁾.

Die Inversionswärme des Rohrzuckers ist durch HCl bei 20°, 10,4 ± 0,06 Grammcals. per Gramm. Die Lösungswärme in Wasser bei einer 4proz. Lösung 3,43 ± 0,02, die Lösungswärme des Rohrzuckers in 1,64 molarer HCl zu einer 4proz. Rohrzuckerlösung 4,23 ± 0,05²⁾. Die Hydrolyse des Rohrzuckers erscheint als eine direkte Einwirkung des Lichtes auf deren Moleküle, die ebensogut im Vakuum wie bei Gegenwart von Luft eintritt³⁾.

Die Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion in Gegenwart von $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure wurde von Ch. M. Jones und W. C. McCullagh Lewis²⁾ bestimmt, bei 20°, 30°, 40° und 50°, wobei die Zusammensetzung der Lösung durch Ersatz von Wasser durch Rohrzucker geändert wurde²⁾. Die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante k_m wächst bei zunehmender Menge des Rohrzuckers. Da ferner Temperaturkoeffizient und k_m mit der Temperatur wachsen, kann man annehmen, daß die katalytische Wirkung der Säure bei gegebener Temperatur mit der Konzentration des Rohrzuckers wächst, und daß die Zunahme der katalytischen Wirkung um so größer ist, je höher die Temperatur ist. Bei der weiteren Prüfung dieser Frage versprochen Leitfähigkeitsmessungen keinen sicheren Erfolg; es wurde deshalb die Aktivität des H⁺ in Rohrzuckerlösung elektrometrisch bestimmt. In der folgenden Tafel stehen unter I. und II. die Grammole Rohrzucker bzw. Grammole Wasser im Liter, unter III. und IV. $k_m^{20} \cdot 10^6$ bzw. $k_m^{40} \cdot 10^5$ in log nat, unter V. und VI. die Aktivität des H⁺ im Grammolen im Liter bei 20° bzw. 40°.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
0,292	51,95	4,43	6,73	0,068	0,056
0,585	48,45	4,79	7,37	0,078	0,062
0,877	44,99	5,21	8,04	0,0895	0,078
1,169	41,62	5,54	8,80	0,105	0,091
1,460	38,09	5,95	9,53	0,118	0,109
1,755	34,59	6,32	10,22	0,139	0,130
2,047	30,94	6,29	10,92	0,162	0,152

Dividiert man III. durch II. und V., und ferner IV. durch II. und VI., so erhält man wahre dimolekulare Geschwindigkeitskonstanten: $k_a^{20} = 1,27 \cdot 10^{-6}$ und $k_a^{40} = 2,305 \cdot 10^{-5}$, was jedoch nur möglich ist, wenn Rohrzucker und H⁺ nicht merklich hydratisiert sind. Ist demnach die Inversion des Rohrzuckers ein dimolekularer Vorgang, so verläuft sie in 2 Stufen, indem praktisch augenblicklich: $C_{12}H_{22}O_{11} + H^+ = C_{12}H_{22}O_{11}H^+$ eintritt, worauf dann die eigentliche Inversion: $C_{12}H_{22}O_{11}H^+ + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 + H^+$ folgt. Man bleibt in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen, wenn man die Aktivität des H⁺, [H⁺], durch die Konzentration des Rohrzuckers R und des Wassers W , mittels der Gleichung: $[H^+] = Ae^{(bR + b'W)}$ ausdrückt. Da nun k_m sich bei fortschreitender Inversion nicht ändert, b also für Rohrzucker denselben Wert haben muß, wie für das entstehende Gemisch von Glucose und Fructose, kann man vielleicht $b = 0$ setzen; in diesem Fall wäre b' der katalytische Wert des Wassers als Mittel, — 0,039 bei 20° und — 0,046 bei 40°. Aus k_a^{20} und k_a^{40} berechnet sich das kritische Inkrement für das Grammoll invertierten Rohrzuckers zu 26 390 Cal.⁴⁾.

¹⁾ N. Schoorl, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **39**, 113 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 368.

²⁾ F. Barry, Journ. of Amer. Chem. Soc. **42**, 1911 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 283.

³⁾ A. Raue u. R. Wurmser, Ind. chim. **7**, 429 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 465.

⁴⁾ Catharine Margaret Jones u. W. Cudmore McCullagh Lewis, Journ. Chem. Soc. London **117**, 1120—1133 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 804.

Über die Inversion von Rohrzucker in wässrig alkoholischer Lösung hat Burrows¹⁾ Versuche angestellt. — Über die verzögernde Wirkung des Zuckers bei der Entwicklung und über die Durchlässigkeit der Gelatine für den Metol-Hydrochinonentwickler bei seiner Verwendung im reinen Zustand oder unter Zuckerzusatz hat Maldiney publiziert²⁾. Zur Koagulationsgeschwindigkeit von Kongorubinhydrosolen in Gegenwart von Rohrzucker³⁾.

Wenn die Hydrolyse von Casein nach dem Verfahren von van Slyke in Gegenwart von Rohrzucker ausgeführt wurde, ergab sich eine völlig andere Verteilung der Aminosäuren⁴⁾.

Nach E. Winterstein⁵⁾ wird Rohrzucker durch Xanthydrol nicht gefällt. Es entstehen aber Verbindungen mit Pyrrol, Indol, Skatol.

Gärung (Bd. II, S. 398; Bd. VIII, S. 209). Rohrzucker wird durch *Micrococcus spumaeformis* vergoren⁶⁾. *Drusestreptococcus* spaltet Rohrzucker unter Bildung von Säure⁷⁾. Von den vier Stämmen des *Bacillus melolonthae* reagieren in Peptonwasser mit Rohrzucker A und D positiv (+), B und C negativ (—)⁸⁾. Aus Stuhlproben bei einer akuten Gastroenteritis-epidemie isolierte Stämme von *Proteus vulgaris* zeigten Rohrzucker gegenüber wechselndes Verhalten⁹⁾. Wird durch den neuen Dysenteriebacillus d'Hérèlle nicht vergoren¹⁰⁾. Wird von *Bacillus sporogenes* nicht angegriffen¹¹⁾. Wird von den aus Goudakäsen isolierten Mikroorganismen nicht angegriffen¹²⁾. Wird durch *Bacillus prodigiosus* bei der Bildung und Vergärung der Ameisensäure weniger gut ausgenutzt als Fructose und Glucose³⁾.

Wirkung der Mikroben auf Rohrzucker: 1. Unwirksame Mikroben, die Rohrzucker nicht angreifen. 2. Mikroben, die ohne Entwicklung von Gas angreifen. 3. Mikroben, die ihn mit Entwicklung von Gas angreifen. — Nährböden: Schrägagarröhren mit Fleischbrühepepton-lackmusagar und 3proz. Peptonwasser; Rohrzucker zu 1,5% zugefügt¹⁴⁾.

Untersuchte Bacillen	Agar	Peptonwasser	
	Umschlag	Umschlag	Gas
<i>B. faecalis alkaligenes</i> . .	0	0	0
<i>B. pyocyaneus</i>	0	0	0
<i>B. Shiga</i>	0	0	0
<i>B. Hiss</i>	0	0	0
<i>B. Flexner</i>	0	0	0
<i>B. Typhi</i>	0	0	0
<i>B. Cholerae</i>	+	+	0
<i>B. Proteus</i>	0	0	0
<i>B. Paratyphi A</i>	0	0	0
<i>B. Paratyphi B</i>	0	0	0
<i>B. coli</i>	0	0	0

¹⁾ George Joseph Burrows, Journ. Chem. Soc. **105**, 1297 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 469.

²⁾ J. Maldiney, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **161**, 73—76 [1915].

³⁾ J. Reinstötter, Kolloid-Zeitschr. **28**, 268 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 752.

⁴⁾ E. B. Hart u. Burnett Sure, Journ. of Biolog. Chem. **28**, 241—249 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 873.

⁵⁾ E. Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **105**, 25—31 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 421.

⁶⁾ Henri Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **160**, 151—152 [1915].

⁷⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **76**, 111—117 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

⁸⁾ A. Paillot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **163**, 531—534 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 260.

⁹⁾ Aimée Horowitz, Annales de l'Inst. Pasteur **30**, 307—318 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 24.

¹⁰⁾ E. D'Hérèlle, Annales de l'Inst. Pasteur **30**, 145—147 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 26.

¹¹⁾ E. Vaucher u. F. Guérin, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 362—364 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 379.

¹²⁾ F. W. J. Boekhout u. J. J. Ott de Vries, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt. **48**, 130—139 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 852.

¹³⁾ Hartwig Franzen u. F. Egger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **90**, 311—354 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2010.

¹⁴⁾ A. Besson, A. Ranque, Ch. Senez, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 930—933 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 663.

Verhalten verschiedener Bakterien gegen Rohrzucker; + = Säurebildung, — Alkalibildung, g = Gasbildung¹⁾.

B. diphtheriae	—	B. lactis aerogenes IV	—
B. dysenteriae, Shiga	—	Slimy 6d—6d I	—
B. dysenteriae, Flexner	—	Slimy 53d—53d I	—
B. typhosus	—	Vibriocholera	+
B. alcaligenes	—	Vibriocholera F und P	+
B. cuniculicida	+	Vibriocholera Nassac	+
B. paratyphosus- α	—	Vibriocholera H/ ₆₁	—
B. paratyphosus- β	—	Vibriocholera H/ ₁₂₀	—
Morgan bac.	—	Vibriocholera Metschnikovi	+
B. coli (gewöhnliche Art)	—	B. mesentericus	—
B. coli (Rohrzucker vergärende Form)	g	B. alvei	+
B. cloacae	g	B. anthracis	—
B. proteus	g	Streptococcus pyogenes	+
B. mucosus capsulatus I	g	Staphylococcus pyogenes	+
B. mucosus capsulatus II—III	g	Mic. tetragenus	+
B. mucosus (Pfeiffer)	g	Mic. melitensis	+
B. lactis aerogenes (Chicago)	g	Mic. zymogenes	+

Wird durch *Bacillus lactis fermentans* unter Bildung von CO₂, H, Alkohol, 2, 3-Butylen-glykol, Acetylmethylcarbinol, Essigsäure und Ameisensäure vergoren²⁾.

Bildung von Säuren durch *Bacillus phenologenes* in Peptonwasser mit Rohrzucker usw.³⁾. *Bact. mannitopaeum* und *Bact. intermedium* zersetzen stark, *Bact. Gayoni* schwächer Rohrzuckerlösungen. *Bact. gracile* ist ohne Wirkung⁴⁾. — *Bact. acetathylicum* bildet aus 2proz. Rohrzuckerlösung unter Zusatz von 1% Pepton und 2% CaCO₃ zur Bindung entstehender Ameisensäure 8—9% Aceton und 24—26% Alkohol⁵⁾. Verhalten gegen Pentosen zerstörende Bakterien⁶⁾. Die Symbioten der Säugetiere und Vögel bewirken die Umwandlung von Rohrzucker in geeigneten Nährmitteln, wobei u. a. Acetylmethylcarbinol CH₃ · CO · CH(OH) · CH₃, zuweilen auch Butylenglykol gebildet wird⁷⁾.

Aus Rohrzucker entstehen durch Einwirkung von Milchstreptokokkus (*Streptococcus lactique glaireux*) reichlich Milchsäure, wenig Essigsäure, Spuren von Ameisensäure, ferner ein dem Glykogen nahestehender, die Flüssigkeit zäh machender Körper, der bei Spaltung durch Säuren Glucose liefert⁸⁾.

Vergärung zu Aceton⁹⁾. Erzeugung von Glycerin durch Gärung¹⁰⁾. Wird durch eine Hefe aus Apulien vergoren¹¹⁾. Wird von der Hefeart *Debaryomyces Matruchoti* stark invertiert¹²⁾.

¹⁾ Arthur J. Kendall, Alexander A. Day u. Arthur W. Walker, Journ. of Amer. Chem. Soc. **35**, 1201—1249 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1693.

²⁾ Ruot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **157**, 297—299 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1160.

³⁾ Albert Berthelot, Annales de l'Inst. Pasteur **32**, 17—36 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 130.

⁴⁾ H. Müller-Thurgau u. A. Osterwalder, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt. **48**, 1 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 224.

⁵⁾ John H. Northrop, Lauren H. Ashe u. R. R. Morgan, Journ. of industr. a. engin. chem. **11**, 723—727 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 718.

⁶⁾ E. B. Fred, W. H. Peterson u. Andrey Davenport, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 175 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 670.

⁷⁾ Paul Portier u. Henri Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **167**, 94—96 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 834.

⁸⁾ H. Violle, Annales de l'Inst. Pasteur **35**, 218 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 51.

⁹⁾ Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Leverkusen bei Köln a. Rh., D.R.P. Kl. 120, Nr. 286 148 v. 25. Jan. 1914 [22. Juli 1915].

¹⁰⁾ Chem. Trade Journ. **64**, 385 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 461. — W. Connstein u. K. Lüddecke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 1385 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 461.

¹¹⁾ G. Mezzadrolì, Staz. sperim. agrar. ital. **51**, 306—311 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 506.

¹²⁾ Grigoraki u. Peju, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **85**, 459—462 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1037.

Bei den Assimilationsversuchen mit verschiedenen Hefearten wurden folgende Ergebnisse erhalten¹⁾, wobei + sichere, ? zweifelhafte und — fehlende Assimilation bedeutet.

	Hefewasser	Asparagin- lösung	Pepton- lösung
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> . . .	+	+	+
<i>Saccharomyces Carlsbergensis</i> .	+	+	+
<i>Saccharomyces ellipsoideus</i> . .	+	+	
<i>Saccharomyces Pastorianus</i> . .	+	+	
<i>Saccharomyces turbidans</i> . . .	+		
<i>Saccharomyces Marxianus</i> . . .	+	+	+
<i>Saccharomyces fragilis</i>	+	—	
<i>Zygos. Priorianus</i>	+	+	
<i>Saccharomycod. Ludwigii</i> . . .	+	+	+
<i>Debaryomyces globosus</i>	+	+	
<i>Schwannomyces occidentalis</i> . .	+	+	
<i>Schizos. octosporus</i>	?	?	

Bei Verwendung gleicher Mengen Hefe (Reinzucht) und Wasser und gleicher Temperatur ist die Menge von zugesetztem Rohrzucker ohne Einfluß auf den Umfang der alkoholischen Gärung. Bedeutend größer war der Gewichtsverlust bei Zusatz von d-Alanin, anscheinend außer Verhältnis zu seiner Menge. Bei Verwendung von Trockenhefe vergeht bis zum lebhaften Einsetzen der Gärung längere Zeit; kurz darauf verläuft sie mit größter Lebhaftigkeit. Ganz ähnliche Erscheinungen zeigen sich bei Verwendung von Preßsaft²⁾.

Versuche mit vier Reinzuchtstämmen untergäriger Hefen vom Typus Froberg in einer 12grädigen Würze und einer daraus durch Ersatz von 20% ihres Extraktes durch Rohrzucker hergestellten Zuckerwürze bestätigten die aus theoretischen Betrachtungen sich ergebende Erwartung bezüglich der Vermehrungsenergie und Vermehrungsfähigkeit der Hefen, des Extraktabbaus und des Vergärungsgrades. Form und Größe der Hefezellen schienen im allgemeinen unverändert. In Zuckerwürze traten Glykogen- und Fettbildung bei 25—26° etwas früher und intensiver auf, aber auch Schwächestände bei einer größeren Anzahl der Zellen. Bezüglich Anregung zur Bildung von Sporen fand sich kein Unterschied. Die Zuckerhefe setzt sich etwas weniger fest ab³⁾.

Versuche über die Phosphatgärung des Rohrzuckers. Der Gärung des Rohrzuckers geht offenbar auch in alkalischer Lösung eine Inversion voran. Inversionsversuche bestätigen die Ergebnisse v. Michaelis u. Davidsohn⁴⁾. Zur Inaktivierung der Invertase ist eine meßliche Menge Alkali erforderlich⁵⁾.

In saurem und ebenso in alkalischem Medium waren die Versuche mit Preßhefe zur Herstellung von Fermentolglycerin ergebnislos. In neutralem Medium gelang es nach folgendem Verfahren: Auf 40 g Rohrzucker, 2 g Ammoniumdiphosphat, 1 g Dikaliumphosphat in 400 g Wasser kommen 10 g Preßhefe. Bei Beginn der Gärung wurden 30 g Na₂SO₃ zugesetzt. 100 g Zucker lieferten durchschnittlich 21,3 g Glycerin. Bei Luftzufuhr sinkt die Glycerinausbeute beträchtlich⁶⁾.

Als Erreger der dritten Vergärungsform (Vergären zu Essigsäure und Glycerin) wurden untersucht: K₂HPO₄, NaHCO₃, NH₄HCO₃, welches letzteres die bisher überhaupt höchsten Erträge (bis zu 41,3% der theoretisch möglichen) gab. Sehr günstig wirkte auch K₄P₂O₇. Auch NaHS, Na₃SbS₄, Na₃AsO₄ und Na₂SiO₃ sind Erreger der dritten Vergärungsform, auch Natriumoleat, nicht aber Natriumbenzoat. Von organischen Basen sind Guanidincarbonat und freies Diäthylamin ziemlich, d,l-Alanin schwach, Methylenblau nicht deutlich wirksam⁷⁾.

¹⁾ Alb. Klöcker, Compt. rend. du Lab. Carleberg **14**, Nr. 7 [1919]; Chem. Centralbl. **1927**, I, 16.

²⁾ Emil Abderhalden, Fermentforschung **1**, 229 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 356.

³⁾ Heinrich Zikes, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt. **46**, 385—390 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1050.

⁴⁾ Michaelis u. Davidsohn, Biochem. Zeitschr. **35**, 386; **49**, 333.

⁵⁾ Hans v. Euler u. Olof Svanberg, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 3, 28 S. [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1060.

⁶⁾ Karl Schweizer, Helv. chim. acta **2**, 167—172 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 765.

⁷⁾ Carl Neuberg u. Werner Ursum, Biochem. Zeitschr. **110**, 193—215 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 38.

Versuche bei der Vergärung von Rohrzucker, das Wasser durch andere Lösungsmittel zu ersetzen, ergaben, daß die Arbeit der Zymase stark gehemmt oder sogar ganz aufgehoben wird. Ohne Wasser wird sowohl die Arbeit der Fermente der alkoholischen Gärung wie auch derjenigen des anaeroben Stadiums der Atmung unmöglich gemacht. Hierauf wird ein allgemeines Bild von dem Atmungsvorgange der Pflanzen entwickelt¹⁾.

Penicillium oxalicum erzeugt Oxalsäure²⁾. — *Aspergillus fumigatus* vermag Zucker zu vergären; Oxydationsprodukt des Zuckers ist Fumarsäure. — 15 g CaCO_3 läßt sich unter Verbrauch von 20—30 g Rohrzucker allmählich in 30 g Ca-Salze überführen; ihre Säure ist Fumarsäure. Der Zucker, 20 proz. Lösung, wird von dem Pilz restlos vergoren, wobei 60—70% in Fumarsäure umgewandelt werden³⁾. Rohrzuckerlösungen werden von einem *Aspergillus glaucus*-ähnlichen Pilz vergoren⁴⁾. Schimmelkulturen bewirken in wässrigen Zuckerlösungen mehr oder minder schnell eine Inversion von Zuckerlösungen unter gleichzeitiger Bildung von Milchsäure⁵⁾. Die Bildung von Fumarsäure aus Invertzucker durch *Rhizopus nigricans* wurde schon früher nachgewiesen⁶⁾. Außer Fumarsäure produziert dieser Pilz häufig auch Bernsteinsäure, l-Apfelsäure und d-Milchsäure⁷⁾. Das Gärvermögen von *Oospora liquefaciens*, *O. cycloidea*, *O. radiata* für Saccharose ist mittelstark. Rohrzucker wird von allen drei Pilzarten gut assimiliert⁸⁾. Infolge der Wechselbeziehung zwischen C- und N-Quelle wirkt Rohrzucker bei *Oidium* säurebindend durch starke Förderung der Asparaginspaltung zu NH_3 , bei *Aspergillus* mäßig säureerhaltend⁹⁾.

Derivate (Bd. II, S. 399; Bd. VIII, S. 210): **Rohrzuckermonoschwefelsäure Ca-Salz**⁵⁾. Eine direkte Sulfurylierung des Rohrzuckers gelingt durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure in Pyridinlösung. Wenn stets ein Überschuß von Zucker vorhanden ist, so entstehen dabei die Monoschwefelsäureester, die in Form der Ca-Salze, sämtlich von normaler Zusammensetzung, isoliert werden. Ca-Salz: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}\text{S}_2\text{Ca} + 6 \text{H}_2\text{O}$, äußerst leicht löslich in Wasser, $[\alpha]_D^{20} = +48^\circ$ ($c = 1,823$). Ba-Salze, auch $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Cu und Pb-Acetat fällen die neutrale Lösung nicht, mit Bleiessig erfolgt Trübung, auf Zusatz von NH_3 starker Niederschlag. Mit Mineralsäuren schnell, mit Essigsäure langsam Abspaltung von H_2SO_4 , vorher schon Hydrolyse des Rohrzuckeranteils, auch bei Kochen mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$, nur geringe Abspaltung von H_2SO_4 . Durch Hefe in der 5 proz. Lösung bei 24° Gärung¹⁰⁾.

Rohrzuckerphosphorsäure. Eine Saccharophosphatase wurde in verschiedenen ruhenden Samen sowie in den Kartoffelblättern nachgewiesen. Bei Verwendung von Ca-Saccharophosphat wird kein lösliches, sondern nur unlösliches Ca-Phosphat gebildet¹¹⁾. Die Salze der Rohrzuckerphosphorsäure werden durch ein in den Hefen vorhandenes Ferment, die Saccharophosphatase, unter Abspaltung von anorganischem Phosphat zerlegt. Das Ferment wirkt sowohl bei Verwendung von frischen Hefen wie bei der von Macerationssaft und auch in Gegenwart von Toluol. Das leicht lösliche Na-Salz der Rohrzuckerphosphorsäure wurde zu 67% durch frische Hefe und zu 45,5% durch Macerationssaft hydrolysiert. Bei Verwendung des leicht löslichen Ca-Salzes läßt sich der Eintritt der Spaltung an der Abscheidung von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ als starre Gallertmasse (bei 10 proz. Lösung) erkennen¹²⁾.

¹⁾ W. Palladin, Biochem. Zeitschr. **60**, 171—201 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2192.

²⁾ James N. Currie u. Charles Thom, Journ. of Biolog. Chem. **22**, 287 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 1205.

³⁾ C. Wehmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 1663—1668 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 664.

⁴⁾ F. Traetta-Mosca, Ann. chim. appl. **1**, 477—492 [1914]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 310.

⁵⁾ L. Vauvel, Ann. des Falsific. **6**, 661—663 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 460.

⁶⁾ Felix Ehrlich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 3737 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 363.

⁷⁾ Felix Ehrlich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 63—64 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 869.

⁸⁾ W. Bobilioff-Preiber, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt. **46**, 390—426 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1052.

⁹⁾ Friedrich Boas u. Hans Leberle, Biochem. Zeitschr. **92**, 170—187 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 475.

¹⁰⁾ Carl Neuberg u. Ludwig Liebermann, Biochem. Zeitschr. **121**, 326—332 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1116—1117.

¹¹⁾ Antonín Němec u. František Duchoň, Biochem. Zeitschr. **119**, 73—80 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 881.

¹²⁾ Kemal Djenab u. Carl Neuberg, Biochem. Zeitschr. **82**, 391—411 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 409.

Kohlenhydratphosphorsäure-Eisensalz. Darstellung. Eine Lösung von 100 g Rohrzucker in 250 ccm destilliertem Wasser wird mit 150 g Preßhefe des Handels und 1 ccm Toluol versetzt, nach 10 Minuten werden noch 80 g Na_2HPO_4 , gelöst in 330 ccm destilliertem Wasser, zugefügt und nach 4 Stunden die Hefe am besten abgeschleudert, da Filtrieren langwierig ist¹⁾. Nach dem Erhitzen der Flüssigkeit auf 60° wird filtriert und eine gesättigte Lösung von 14 g Ferriehlorid zugefügt. Die Abscheidung des Niederschlages wird begünstigt, wenn man eine der Flüssigkeit etwa gleiche Menge 90% Alkohol zugibt. Nach einigen Stunden wird abdekantiert, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und auf Tontellern getrocknet. Es werden 20 g Eisenzymophosphat erhalten. Das in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Salz wird gereinigt, man erhält ein graugrünes, amorphes Pulver, das sich bei 200° ohne Schmelzen zersetzt. Mol.-Gewicht 448, Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{PO}_4\text{Fe})_2$. Mineralsäuren und Essigsäure zersetzen es, NaOH ruft Bräunung hervor. Das Salz wird im Magen aufgespalten und die Phosphorsäure in eine lösliche, resorbierbare Form übergeführt²⁾.

Das Kalksalz eines Kohlenhydratphosphorsäureesters wird unter dem Namen „Candiolin“ gegen Schwäche und Mattigkeit günstig angewendet. Es wird nicht im Darmkanal gespalten³⁾. Wird gut vertragen, führt eine deutliche Besserung des Kräftezustandes und Gewichtszunahme herbei⁴⁾. **Hesperonal** ist die gemeinsame Bezeichnung für eine Reihe von Verbindungen der Saccharosephosphorsäure, welche nach dem Verf. des D.R.P. Nr. 247 809 dargestellt werden⁵⁾. **Hesperonalnatrium**, Gelblichweißes, hygroskopisches Pulver von schwach salzigem Geschmack, sehr leicht löslich in Wasser⁵⁾. **Hesperenalcium** $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{14}\text{PCa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — Ein weißes bis schwach gelbliches, luftbeständiges Pulver von schwach alkalischer Reaktion fast geschmacklos, leicht löslich in Wasser. Gewichtsverlust bei 100° beträgt etwa 7%, der Gesamtglühverlust etwa 25,60%. Ca-Gehalt beträgt 7,70%, der Phosphatgehalt etwa 6,25%²⁾. **Komplexes Fe-Salz der Saccharosephosphorsäure.** Enthält 4,89% P in organischer Bindung, 4,01% Na und 12,21% Fe und bildet ein in Wasser mit alkalischer Reaktion sehr leicht lösliches, hellbraunes Pulver⁶⁾.

Carbonat des Rohrzuckers⁷⁾. Wird dargestellt nach D.R.P. 268 621. — Hochschmelzende Verbindung, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wenig löslich. Am besten löslich noch in heißer Essigsäure, heißem Methyloxalat und Formamid. Beim längeren Kochen wird es von Wasser nur sehr schwer verseift. Es hat pharmazeutische und technische Verwendung. Seine Darstellung geschieht durch Erhitzen von Rohrzucker mit Phenolcarbonaten auf 130° unter vermindertem Druck. Als Lösungsmittel können ein- oder mehrwertige Phenole zugesetzt werden.

Formaldehydrohrzucker⁸⁾. Rohrzucker nimmt unter den Bienen die größte Menge Formaldehyd auf. Aus verdünnter Lösung ist die Aufnahme größer. Ihre Alkohollöslichkeit ist abhängig von dem sich abspaltenden Formaldehyd. Auf sie ist $\frac{C_{\text{Form}}}{C_{\lambda}} = K$, die van Bemmelsche Formel nicht anwendbar. — In wässriger Lösung läßt sich sämtlicher Formaldehydgehalt durch die Auerbachsche Sulfitmethode genau bestimmen. — Nach Oppermanns und Goehdes Methode läßt sich weder die Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10} \cdot \text{CH}_2\text{O} + x\text{H}_2\text{O}$, noch $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{CH}_2\text{O}$ herstellen⁸⁾.

Rohrzuckeroctaacetat durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat oder Pyridin erhalten. Schmelzpunkt 69° (unkorr.); $[\alpha]_D^{20} = +59,6^\circ$ (in Chloroform). Eine isomere Verbindung konnte noch nicht nachgewiesen werden⁹⁾.

¹⁾ Felix Ehrlich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 3737 [1911]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 363.

²⁾ Karl Schweizer, Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hygiene **11**, 16—23 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 881.

³⁾ M. Kretschmer, Therap. Halbmonatshefte **35**, 117 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 58.

⁴⁾ E. O. Burchard, Deutsch. med. Wochenschr. **42**, 788—789 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 344.

⁵⁾ Apoth.-Ztg. **31**, 383—384 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 684.

⁶⁾ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D.R.P. 338 735, Kl. 12o v. 1. Juni 1918, ausgeg. 30. Juni 1921; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1223.

⁷⁾ Armin Hochstetter, D.R.P. 268 621, ausgeg. 22. Dez. 1913; Chem. Centralbl. **1914**, I, 310.

⁸⁾ A. Heiduschka u. H. Zirkel, Archiv d. Pharmazie **254**, 456—480, 481—487 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1123.

⁹⁾ C. S. Hudson u. S. M. Johnson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 2748—2753 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 603.

Octapalmitylrohrzucker¹⁾ $C_{140}H_{262}O_{19}$ (2248,89). Zu einer Suspension von 1,8 g Rohr-
zucker in 15 ccm Pyridin und 10 ccm Chloroform werden 12 g Palmitinsäurechlorid in 15 ccm
Chloroform gegeben und unter öfterem Umschütteln zunächst 1 Stunde in Eis-Kochsalz-Mischung
stehen gelassen und dann bei Zimmertemperatur die Reaktionsmasse sich selber überlassen.
Dabei tritt völliges Verschwinden des kristallisierten Anteils und Trennung in zwei Schichten
ein. Nach 2-tägigem Stehen wird 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und dann aufgearbei-
tet. Durch Zusatz von Äther wird Pyridin-Chlorhydrat und unverändertes Säurechlorid in
Form des Additionsproduktes an Pyridin zur Ausfällung gebracht, die ätherische Lösung mit
verdünnter Säure und dann mit Alkali behandelt und die stark eingeeengte Lösung mit Alkohol
bei Eiskühlung gefällt. Die Verbindung scheidet sich als körnige weiche Masse ab. Vor der Ana-
lyse wird in Petroläther aufgenommen, worin spielend Lösung erfolgt, und mit Alkohol gefällt.
Schmelzpunkt 54—55°. Ausbeute 5—6 g.

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{-1,257 \cdot 100}{2 \cdot \frac{0,9179 \cdot 100}{25}} = -17,12^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Octastearyl-saccharose²⁾ $C_{156}H_{294}O_{19}$ (2473,13). 1 g Rohr-
zucker in 15 ccm Pyridin sus-
pendiert mit 7 ccm Chloroform verdünnt, dann mit 17 g Stearinsäurechlorid in 20 ccm Chloro-
form unter Kühlung zusammengebracht. Unter Abscheidung von unlöslichen Anteilen erfolgt
eine Reaktion. Nach 20 Minuten wird auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich zwei
Schichten einstellen. Nach 4-stündigem Erwärmen, nachdem sich die Schichtung nicht weiter
ändert, wird abgekühlt. Es tritt krystallinisch-strahliges Erstarren der schwereren Schicht ein.
Nach Zusatz von Alkohol und Durchkneten wird abgenutscht und die fast farblose Masse in
Chloroform gelöst, worin sie spielend löslich ist. Die Chloroformlösung wird mit so viel Alkohol
versetzt, daß beim Aufsieden klare Lösung erfolgt (3—4fache Volumen Alkohol). Die Substanz
erscheint beim Abkühlen in Form von regelmäßigen Massen, die unter dem Mikroskop als kuge-
lige Körner erscheinen. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure Schmelzpunkt 57°. Ausbeute
14 g.

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{+2,589 \cdot 100}{2 \cdot \frac{1,9560 \cdot 100}{25}} = +16,55^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Löslichkeit wie bei Pentastearylglucose.

Octacinnamoylsaccharose³⁾ $C_{19}H_{34}O_{11} \cdot (C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO)_8$. — Rohr-
zucker, in
Chloroform suspendiert, wird mit Zimtsäurechlorid und Chinolin 3 Tage lang geschüttelt bei
40° und das Reaktionsprodukt mit Alkohol ausgefällt. — Schmelzpunkt 87—88°. $[\alpha]_D^{25} =$
— 12,5°. — Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigäther, Pyridin und Aceton, ziemlich
löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Alkohol und Ligroin.

Octa-p-brombenzoylsaccharose³⁾ $C_{12}H_{14}O_{11}(\text{Br} \cdot C_6H_4 \cdot CO)_8$. — Rohr-
zucker, in Chloro-
form suspendiert, wird mit p-Brombenzoylchlorid und Chinolin 6 Tage lang bei 40—60° ge-
schüttelt und das Reaktionsprodukt mit kaltem Alkohol ausgefällt. — Aus Äther + Alkohol
amorphe Substanz. — Schmelzpunkt 114—117°. — Leicht löslich in Chloroform, Benzol, sie-
dendem Äther, wenig löslich in siedendem Alkohol.

Octa-p-nitrobenzoylrohrzucker⁴⁾ $C_{12}H_{14}O_{11}(\text{NO}_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_8$. — Rohr-
zucker in Chloro-
form suspendiert wird mit p-Nitrobenzoylchlorid und Chinolin 6 Tage lang geschüttelt bei 40°. —
Amorphe Substanz aus Chloroform + Alkohol. — Zersetzungspunkt bei etwa 150°.

Heptamethylrohrzucker⁵⁾ $C_{19}H_{36}O_{11} = C_{12}H_{14}O_3(\text{OCH}_3)_7 \cdot \text{OH}$. — Darstellung siehe
bei allgemeinen Methoden zur Methylierung der Zuckerarten. (Siehe dieser Beitrag S. 369).
Farbloser, zäher Sirup. Siedepunkt unter 0,18 mm Druck 191—195°. — Spez. Gewicht 25/4°
= 1,1654; Brechungsvermögen $n_D = 1,4656$. $[\alpha]_D = +68,5^\circ$ ($c = 5,585$ in Methylalkohol).

Octamethylrohrzucker⁵⁾ $C_{20}H_{38}O_{11} = C_{12}H_{14}O_3(\text{OCH}_3)_8$. — Aus Heptamethylrohrzucker
bei zweimaliger Einwirkung von Methyljodid und Silberoxyd. — Etwas zähe, farblose Flüssig-
keit. — Siedepunkt unter 0,05 mm Druck 176°. — Spez. Gewicht 20/4° = 1,1406; Brechungs-
exponent $n_D = 1,4588$; $[\alpha]_D = +69,3^\circ$ ($c = 7,345$ in Methylalkohol).

¹⁾ Kurt Heß u. Ernst Meßmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 519 [1921].

²⁾ Kurt Heß u. Ernst Meßmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 520 [1921].

³⁾ Sven Odén, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 15 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 541.

⁴⁾ Sven Odén, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 16 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 256.

⁵⁾ Walter Norman Haworth, Journ. Chem. Soc. **107**, 8—16 [1915].

Calciumsaccharat. Die dritte Injektion der Lösung in das Lungengewebe wird von Kaninchen gut und anscheinend ohne Schmerzen ertragen; nach der Injektion zeigt sich nur eine geringe Beschleunigung der Atembewegung. Untersuchung der Lungen zeigte in einigen Fällen Schädigungen, z. B. wenn die Injektion zu schnell erfolgt, oder wenn der Alkaliüberschuß nicht neutralisiert war. Auch Injektionen in die Muskeln haben keine merkbare Störung und anscheinend keinen Schmerz verursacht, auch nicht zu makroskopisch sichtbaren Veränderungen des Muskels, wohl aber zu Ablagerungen von Calciumcarbonat an der Oberfläche geführt. Intravenöse Injektionen zeigten sich dagegen, wohl wegen der zu starken Alkalinität, nicht bedenklich¹⁾.

Verbindungen von Halogencalcium mit Rohrzucker. Verfahren zur Herstellung von Halogencalciumverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Calciumhalogenide auf Rohrzucker in Gegenwart von wenig Wasser einwirken läßt. Beispiel für die Darstellung von Jodcalciumsaccharose²⁾.

Jodcalciumsaccharose. Entsteht durch Einwirkung von Calciumhalogenid auf Rohrzucker in Gegenwart von wenig Wasser²⁾.

Saccharose-Salzverbindungen. Mitteilung von Analysen, auch in graphischer Darstellung, die, in Bestätigung der früheren Befunde, dartun, daß selbst, wenn wirkliche Zucker-Salzverbindungen in kristallisiertem Zustande erhalten werden können, diese doch für die Melassefrage ohne Bedeutung sind, weil diese in bezug auf ihre bei 30° gesättigte Lösungen metastabil sind³⁾.

Invertzucker.

Vorkommen: Die Kerne der Pekannuß (*Carya olivacea* formis) enthalten 21,9% Invertzucker⁴⁾.

Nachweis und Bestimmung: Nachweis geringer Mengen Invertzucker neben viel Saccharose⁵⁾. Erforderlich sind folgende Lösungen:

1. Cuprisulfatlösung mit 2 g Cu ($7,86 \text{ CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$) im Liter;
2. Lösung von 3,292 g Natriumcarbonat und 20 g Seignettesalz im Liter (durch 10 mg HgCl_2 haltbar gemacht);
3. $\frac{1}{10}$ n. Kaliumhydrocarbonat-Lösung (10,01 gr. KHCO_3 im Liter)
4. Salzsäure etwa 4 normal;
5. 6. Jod und Thiosulfatlösung annähernd $\frac{1}{50}$ normal mit bekanntem Titer, der am besten so gewählt wird, daß 1 ccm äquivalent 1 mg Cu ist $\left(\frac{1}{63,57} \text{ n} \right)$.

Zur Ausführung der Bestimmung mischt man je 25 ccm Lösung 1 und 2, in einem 250 ccm-Erlenmeyerschen Kolben und erhitzt zum Sieden auf einer mit Ausschnitt versehenen und auf einem Drahtnetze liegenden Asbestplatte. Gleichzeitig mischt man in einem zweiten Kolben 50 ccm Saccharoselösung, die 10 g der zu prüfenden Saccharose enthält, mit 5 ccm Lösung 3 und erhitzt in gleicher Weise zum Sieden. Sobald dies eintritt, gibt man die stark siedende Kupferlösung hinzu, ohne die Zuckerlösung vom Drahtnetze zu entfernen; von da ab kocht man genau 10 Minuten weiter, nimmt den Kolben vom Drahtnetz, gießt 50 ccm kaltes, ausgekochtes Wasser rasch, ohne Luftblasen mit in die Flüssigkeit zu reißen, hinzu und kühlt 5 Minuten in kaltem Wasser ab. Man säuert dann mit 1— $\frac{1}{4}$ ccm 4 n-Salzsäure an und gibt Lösung 5 in genügender Menge hinzu; der Niederschlag soll sich völlig lösen, ein Überschuß von 5 ccm der Jodlösung ist ausreichend. Das überschüssige Jod wird mit Lösung 6 und Stärkelösung zurücktitriert. Die Lösung 5 und 6 wird am besten durch einen blinden Versuch eingestellt. Jedes mg Invertzucker führt in Gegenwart von 1 g Saccharose $2\frac{1}{3}$ mg Cu aus der zweiwertigen in die einwertige Form über. Die von je 1 mg Invertzucker reduzierte Kupfermenge ist von der Menge der gleichzeitig anwesenden Saccharose abhängig, sie wird durch die Gegenwart von Saccharose erhöht. Die Menge des von 1 mg Invertzucker reduzierten Kupfers entspricht etwa der, die auch von der alten, Fehlingschen Lösung gefällt wird⁵⁾.

¹⁾ Raphael Dubois, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **82**, 6 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 29.

²⁾ Eduard Ritsert, D. R. P. Kl. 120, Nr. 305 367 v. 16. Sept. 1915 [30. April 1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 977.

³⁾ W. D. Helderman, Archief Suikerind. Nederland Indie [Chem. Serie] **1921**, 1167—1173; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1459.

⁴⁾ W. G. Friedmann, Journ. of Amer. Chem. Soc. **42**, 2286—2288 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 373.

⁵⁾ A. Kraisy, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1921**, 123; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 48.

Zur Bestimmung des reduzierenden Zuckers neben Saccharose ist das Verfahren von Pellet¹⁾ geeignet.

Bestimmung reduzierender Zucker in Gegenwart eines Überschusses von Saccharose²⁾. Die Arbeitsweise, 10 Minuten auf 65°, bedeutet ein Minimum der Zeit. Erhitzt man 5 Minuten insiedenden Wasserbade oder 3 Minuten in der Siedehitze, so überwiegt die Reduktion der Saccharose, die in diesen Fällen genau zu berechnen ist. Bei so hohen Temperaturen aber ist es zu empfehlen, eine parallele Bestimmung mit einem Zucker bekannter Zusammensetzung zu unternehmen. Eine Genauigkeit über 1 : 10 000 wird nicht beansprucht. Man kann die Tabelle für Invertzucker in reiner Lösung (ohne Saccharose) bei dem Siedeverfahren verwenden. Weiter ist bei Proben, die invertzuckerarm sind, die Hyposulfitmethode, bei invertzuckerreichen aber die Verfahren, die auf der Abscheidung des Cu_2O beruhen, zu empfehlen³⁾.

Die reduzierenden Zucker können in Gegenwart von Saccharose nicht ohne weiteres mittels Kupferlösungen bestimmt werden, weil die Saccharose von der Kupferlösung ebenfalls angegriffen wird. Saillard³⁾ arbeitete eine Methode zur Bestimmung des Invertzuckers in Produkten der Zuckerfabrikation aus.

Bestimmung mit Hilfe von Rhodan- und Jodkalium. 10 ccm Kupferlösung, 10 ccm Seignettesalz-Natronlauge, mischt man gut mit 20 ccm Zuckerlösung (welche höchstens 4 g Saccharose enthalten dürfen) in einem offenen Erlenmeyer von 200 ccm, erhitzt auf dem Asbestdrahtnetz und erhält vom Augenblick des Aufkochens an mit möglichst verkleinerter Flamme genau 2 Minuten im Sieden⁴⁾. Dann setzt man sofort zimmerwarmes, abgestandenes Wasser zu, stürzt ein Bechergläschen über die Mündung des Kölbchens und kühlt es aufrecht in einer flachen Schale stehend durch einen Wasserstrahl ab. Dann setzt man 5 ccm Rhodanjodkaliumlösung (0,67 g Rhodankalium und 0,1 g Jodkalium) zu, schüttelt um, gibt schnell 10 ccm 6/1 n-HCl oder 6,5/1 n- H_2SO_4 zu, schüttelt wieder und läßt sofort Thiosulfatlösung (34,4 g Thiosulfat und etwa 0,1 g NaOH in 1000 ccm) zulaufen, bis die anfängliche Bräunung unter Schütteln zeitweilig in Grau übergeht. Man setzt Stärkelösung zu, führt die Messung weiter, bis der Niederschlag ledergelb aussieht und in 5 Minuten nicht mehr blau oder grau wird. Bei sehr starker Ausscheidung von Kupferoxydul setzt man schon zu Beginn der Messung Stärkelösung zu und kühlt zur Beschleunigung der Jodausscheidung nur bis etwa 30° ab oder setzt alten Cuprorhodanidniederschlag zu. Das Ergebnis ist von dem in derselben Weise, aber ohne Erhitzung zu ermittelnden „Jodtiter“ einer gleichen Mischung abzuziehen, und der Unterschied wird je nach der (bis auf höchstens 10% der Abweichung des Wertes festzustellenden) Rohrzuckermenge in den Spalten der angegebenen Tafel aufgesucht⁴⁾.

Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker nach Bruhns durch jodometrische Messung des Restkupfers⁵⁾. Die Arbeitsvorschrift Bruhns' muß genau beachtet werden, da größere Abweichungen vom Sinne der Vorschrift, die sich nach dem Wortlaut unbemerkt einschleichen können, gewichtige Unterschiede hervorrufen können. Die Bestimmung des Jodtiters gegen Cuprisulfat oder Thiosulfat ist nicht ausreichend. Das Reduktionsvermögen bei gleichbleibenden Mengenverhältnissen ist nicht unabhängig von dem Reduktionsvolumen. Die Messung des Restkupfers durch Rhodanlösung und Kaliumjodid ist sehr genau. Die Schwierigkeit liegt hier im Erkennen des Farbumschlages⁵⁾.

Kunz⁶⁾ kritisiert die Invertzuckerbestimmung nach Bruhns. Die Ungleichmäßigkeiten zwischen Doppelbestimmungen werden nicht durch die Messungen des Kupfers, sondern nur durch die Art des Erhitzens bedingt. Die Verfahren, bei denen vom Cuprooxyd abfiltriert wird, können ebenso zuverlässige Werte liefern wie die Messung des Restkupfers nach Bruhns⁶⁾.

Die polarimetrische Bestimmung des invertierten Zuckers ergibt etwas zu hohe Werte, dieser Fehler ist für Quecksilberlicht kleiner als für Natriumlicht. Im ganzen ist der Fehler so

¹⁾ H. Pellet, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **31**, 183 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 225. — Maquenne, Ann. chim. analyt. appl. **20**, 169—175 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 639.

²⁾ L. Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **162**, 207—213 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1231.

³⁾ Em. Saillard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **161**, 591—593 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 584.

⁴⁾ G. Bruhns, Centralbl. f. Zuckerind. **27**, 621—622, 642—643, 664—666, 767—771 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 18.

⁵⁾ P. Beyersdorfer, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1920**, 259; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 393.

⁶⁾ Ed. Kunz, Centralbl. f. Zuckerind. **29**, 802 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 598.

klein, daß er für die meisten Rohrzuckerhydrolysen, durch Säuren oder durch Invertase, vernachlässigt werden kann; er bewirkt weder ein Fallen noch ein Steigen der Geschwindigkeitskoeffizienten, aber erhöht die Koeffizienten um etwa 4⁰/₁₀₀ für Natriumlicht, um merklich weniger für Quecksilberlicht. Die Anwesenheit konstanter Mengen von Salzsäure (0,1 molar), Kochsalz (1 molar) oder Soda (0,02 molar) hat keinen Einfluß auf die polarimetrische Untersuchung¹⁾. In Nahrungsmitteln kann der Invertzucker nach der Methode von Lajoux und Ronnet mit Hilfe von Formeln aus den Analysenwerten berechnet werden²⁾.

Die Gegenwart von Glutose beeinträchtigt die Bestimmung des Invertzuckers nach Pellet, da Glutose auch bereits bei so kurzem Erhitzen die Cu-Lösung reduziert. Um diese Einwirkung auszuschalten, wird der Invertzucker in Melassen durch Bestimmung der Reduktionskraft der Lösung vor und nach der Vergärung bestimmt³⁾.

Über die Eignung der Ostschen Kupferkaliumcarbonatlösung zur Bestimmung des Invertzucker in den Produkten der Zuckerindustrie⁴⁾.

Physiologische Eigenschaften: Große Gaben von Invertzucker (Kunsthonig) konnten an gesunde Menschen verabreicht werden, ohne Zucker im Harn nachweisen zu können. Die Vorbedingungen für solche überaus günstige Ergebnisse scheinen durch die Gewöhnung an die kohlenhydratreiche Nahrung der Kriegszeit gegeben zu sein⁵⁾. Calorose, ein klarer Sirup, enthaltend 73—76% Invertzucker, 4—6% Rohrzucker und 0,25% weinsaures Natrium, hat sich als guter, billiger Ersatz des Traubenzuckers für Infusionszwecke bewährt⁶⁾. Die Verwertbarkeit von „Calorose“ (ein durch Kochen von Rohrzucker mit Weinsäure hergestellter dicker Sirup) im Stoffwechsel der nervösen Zentralorgane bleibt hinter jener der reinen Monosaccharide beträchtlich zurück⁷⁾. In Form des Präparates „Calorose“ kommt Invertzucker bei der parentalen Ernährung (subcutan und intravenös) in Betracht. Empfohlen werden 5—8proz. Lösungen zur Injektion von 1—2 l täglich⁸⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften. Die Einwirkung von Säuren auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers⁹⁾: NaCl und Salze wirken in äquivalenter Menge um denselben Betrag ein. H₂SO₃, Essigsäure vermindern das Drehungsvermögen in Gegenwart von NaCl des ohne HCl invertierten Zuckers. Ihre Wirkung ist der des NaCl entgegengesetzt und kann jene aufheben. Im Gegensatz vermehrt HCl die Linksdrehung bei Gegenwart von NaCl. Invertzuckerlösungen, welche NaCl und H₂SO₃ enthalten, zeigen keine konstante Drehung, weil sie leicht gelöstes Gas abgeben. CO₂ wirkt bei Gegenwart von NaCl nicht ein⁹⁾. Davis¹⁰⁾ fand, daß basisches Bleiacetat bei der Fällung von Melassen die Ergebnisse an reduzierendem Zucker um 1—3% vermindert. Nach Davis entstünde aus Fructose Glutose, nach H. Pellet¹¹⁾ aber soll Fructose mitgerissen werden. Dies stimmt mit den Erfahrungen von Deerr und Prinsen Geerligs überein.

Der Einfluß der Temperatur auf die Reduktion der Cupro-Kaliumlösung durch Invertzucker ist derjenige, daß von 70—100° eine periodische Proportionalität zwischen Temperatur und Reduktion zu bemerken ist. Die Erhitzungsdauer hat eine ähnliche Einwirkung wie die Temperatur selbst, nur ist der Einfluß der Zeit geringer als derjenige der Temperatur¹²⁾.

¹⁾ Warren C. Vosburgh, Journ. of Amer. Chem. Soc. **43**, 219—232 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 992.

²⁾ A. Lajoux u. L. Ronnet, Journ. de Pharm. et de Chim. **16**, 199—209 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 778.

³⁾ Ch. Muller, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **35**, 95—105 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 193.

⁴⁾ P. Beyersdorfer, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1919**, 403—443; Chem. Centralbl. **1920**, II, 296.

⁵⁾ C. Brahm, Biochem. Zeitschr. **80**, 242—250 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1017.

⁶⁾ W. Kausch, Deutsche med. Wochenschr. **43**, 712—713 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 127.

⁷⁾ Elsa Hirschberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 24—27 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 233.

⁸⁾ Carl v. Noorden, Therap. Monatshefte **34**, 1—4 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 579.

⁹⁾ Em. Saillard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **162**, 31 u. **165**, 116—118 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 674.

¹⁰⁾ Davis, La Azuc. Hisp. Amer. Nr. 100, 15. 10; Chem. Zentralbl. **1918**, II, 416.

¹¹⁾ H. Pellet, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **35**, 186—194 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 416.

¹²⁾ L. Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **162**, 145—149 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1229.

Trehalose (Bd. II, S. 404; Bd. VIII, S. 211).

Vorkommen: Aus *Selaginella lepidophylla* konnte durch siedenden Alkohol Trehalose in einer Menge von 2,5% entzogen werden¹⁾. In den Florideen, z. B. *Bangia fuscopurpurea*, *Chondrus crispus*, *Porphyraria lacinata*, *Rhodymenia palmata* fand man etwa 10% der Trockensubstanz²⁾.

Darstellung: Rudolf Worms³⁾ benutzt als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Trehalose die Selaginellaceen, wobei neben Selaginellasäure 2,5% Trehalose gewonnen wird.

Nachweis und Bestimmung⁴⁾: Die Trehalose zeigt in wasserfreiem Zustande ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +197^\circ 3'$ und reduziert die Fehlingsche Lösung nicht. — Sie wird durch Säuren und von einem spezifischen Enzym Trehalase in 2 Mol. Glucose gespalten. — Stimmt also die Differenz der Ablenkung vor und nach der Hydrolyse, wie sie sich aus der unter dem Einfluß der Trehalase entstandenen Glucosemengen durch Rechnung ergibt, mit den polarimetrischen Ablesungen überein, so kann man auf die Gegenwart von Trehalase schließen und die Menge derselben bestimmen. — Zur Gewinnung einer aktiven, gut zu konservierenden Trehalase sät man einige Conidien von *Aspergillus niger* auf Raulinischer Nährlösung aus, läßt dieselbe bei 33° bis zum Erscheinen der ersten Fruchttträger stehen, nimmt die Flüssigkeit dann aus dem Brutschrank, gießt die Nährlösung ab, ersetzt dieselbe 5—6 mal alle 24 Stunden durch destilliertes Wasser, preßt die Masse zwischen Filtrierpapier aus, zerreibt sie, läßt sie 3 Stunden mit der vierfachen Gewichtsmenge 95proz. Alkohol in Berührung, saugt ab, trocknet bei 33° und pulverisiert. — 0,5 g dieses Pulvers spalteten 1 g Trehalose in 100 ccm Wasser bei 33° in weniger als 48 Stunden.

Um in Pilzen die Trehalose mit Sicherheit nachweisen und bestimmen zu können, bedarf es verschiedener Vorsichtsmaßregeln. — Man zerschneidet die Pilze sogleich nach ihrer Ernte und wirft sie in das gleiche Volumen siedenden 80proz. Alkohol, läßt die Flüssigkeit 10 Minuten kochen, darauf erkalten, preßt ab und wiederholt den Prozeß mit einer neuen Menge siedenden 80proz. Alkohol. — Das Filtrat der alkoholischen Auszüge wird unter vermindertem Druck auf den zehnten Teil des Gewichts der frischen Pilze abgedampft, setzt 4 Volumen 80proz. Alkohol zu, läßt über Nacht absetzen und dekantiert die klare Flüssigkeit. — Den in wenigen Kubikzentimetern Wasser verteilten Rückstand nimmt man mit 4 Vol. 80proz. Alkohol wieder auf, erhitzt die Flüssigkeit 20 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden, läßt erkalten und dekantiert nach dem Absetzen. — Die vereinigten klaren Flüssigkeiten dampft man nach dem Filtrieren unter vermindertem Druck zur Trockne, nimmt den Rückstand in gesättigtem Thymolwasser wieder auf, so daß 100 ccm Lösung z. B. 200 g Pilz entsprechen, und läßt diese Flüssigkeit auf die Trehalase bei 33° einwirken. — Nach beendeter Einwirkung ermittelt man das Drehungsvermögen und Reduktionsvermögen und überzeugt sich von der Übereinstimmung der berechneten und abgelesenen Werte. — Neben dem regelrechten Versuch, z. B. 100 ccm Pilzauszug mit 1 g *Aspergillus*pulver bei 33°, laufen zwei blinde Versuche; man erwärmt einerseits einen anderen Teil des Pilzauszuges ohne *Aspergillus*pulver und andererseits 100 ccm Thymolwasser mit 1 g *Aspergillus*pulver.

Physiologische Eigenschaften: Drusenstrepkokkus spaltet Trehalose nicht⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Drehungsvermögen wird durch Zugabe von Ammoniummolybdat nicht geändert⁶⁾.

Derivate: Trehaloseoctacetat⁷⁾. Analog wie die Octaacetylmelibiose dargestellt, Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 96—98° (unkorr.); $[\alpha]_D^{20} = +162,3^\circ$. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid + ZnCl_2 wird keine Drehungsänderung hervorgerufen.

¹⁾ O. Anselmino u. E. Gilg, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **23**, 326—330 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 444.

²⁾ Harald Kylin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **94**, 337 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 1197.

³⁾ Rudolf Worms, Berlin, Verfahren zur Gewinnung von Trehalose und einer Pflanzensäure. D.R.P. 271 789 v. 16. Nov. 1912; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1318.

⁴⁾ P. Harang, Journ. de Pharm. et de Chim. [6], **23**, 16—20 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 404.

⁵⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **76**, 111—117 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

⁶⁾ G. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **172**, 1363 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 821.

⁷⁾ C. S. Hudson u. S. M. Johnson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 2748—2753 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 603.

Amygdalose (Disaccharid des Amygdalins). Amygdalobiose (Bd. VIII, S. 211).

Ein Vergleich der Heptaacetylamygdalinsäure mit Heptaacetylcellosidomandelsäure ergab völlige Verschiedenheit der beiden Verbindungen, woraus zu folgern ist, daß das Disaccharid des Amygdalins keine Cellobiose sein kann¹⁾.

Giaja²⁾ glaubt, daß die Amygdalose ein nicht reduzierendes Disaccharid ist. Er spaltete Amygdalin mit Schnecken-Darmsaft und gründete seine Schlußfolgerungen auf diese Versuche.

Seine Vorstellungen über die Konstitution des Amygdalins erklären aber nicht die Entstehung eines nicht reduzierenden Mandelnitrilglucosids bei der Einwirkung von Hefenzymen. — Überhaupt kennen wir kein Glucosid oder keine glucosidähnliche Verbindung, in welcher ein Alkohol oder Phenolkörper an ein nicht reduzierendes Disaccharid oder an einen mehrwertigen Alkohol ätherartig, also glucosidisch gebunden wäre³⁾.

Gentiobiose (Bd. II, S. 406; Bd. VIII, S. 213).

Bildung: Bei der Glucosidifizierung der Glucose mit Alkohol durch die β -Glucosidase entsteht im Reaktionsgemisch, neben 2 Monoglucosiden von verschiedenem Drehungsvermögen, auch eine geringe Menge Gentiobiose als Verunreinigung, welche sich aus Glucose unter dem Einfluß der Gentiobiase bildet⁴⁾.

Darstellung: Um rasch ein Derivat der Gentiobiose zu erhalten, empfiehlt sich die Isolierung der Octaacetylverbindung, die sehr gute Eigenschaften besitzt und die gestattet, die Gentiobiose auch aus stark verunreinigten Sirupen darzustellen⁵⁾. — Man geht entweder aus Enzianwurzelpulver (*Radix gentianae germanicae* pulv.) oder aus einem käuflichen Enzianextrakt (*Extractum gentianae spirituosum aquosum spissum*) aus. — Letzterer Extrakt ist ausgiebiger für die Gewinnung des Octaacetylderivates. — Als Beispiel soll folgender Versuch dienen:

2,5 kg Enzianextrakt wurden in 10 l Wasser gelöst und mit 200 g Oberhefe vergoren. Nach 3 tägiger Gärung wurde die Flüssigkeit mit Calciumcarbonat aufgekocht, mit Tierkohle behandelt und das Filtrat unter vermindertem Druck zum Sirup eingedampft. — Es wurde zuerst mit 2 l 96proz. Alkohol, nachher wiederholt mit 2 l 80proz. Alkohol längere Zeit (3 bis 4 Stunden) ausgekocht. Nach dem Verdampfen der alkoholischen Auszüge hinterblieb ein gelbbrauner Sirup, der mit absolutem Alkohol und Äther gefällt wurde. Die Masse läßt sich nach dem Trocknen im Exsiccator über Phosphorpentoxyd zerpulvern und bildet ein gelbbraunes Pulver, das direkt zur Darstellung der Octaacetylgentiobiose geeignet ist.

Ein Teil dieses Pulvers wird mit 0,5 Teilen wasserfreien Natriumacetat und 4 Volum Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit beginnt eine lebhafte Reaktion. Ist die Masse in Lösung gegangen, so erhitzt man nach etwa 20 Minuten im Wasserbade und gießt das Reaktionsgemisch in Wasser. Dabei fällt ein gelbbraun gefärbtes Öl aus, das beim Reiben bald krystallinisch wird und unter wiederholtem Abgießen der Mutterlauge und Ersetzen mit frischem Wasser sich zerpulvern läßt. Das Rohprodukt wird abgesaugt und in heißem Methylalkohol gelöst. Aus der erkalteten Lösung krystallisiert die Octaacetylgentiobiose in Nadeln aus, diese reißen aber eine gelbbraune Verunreinigung mit. Um letztere zu entfernen, wird die Masse ein zweites Mal aus 50proz. heißem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Jetzt folgen noch zwei bis drei Umkrystallisierungen aus heißem Methylalkohol, wobei zuletzt ein reines Produkt erhalten wird. 200 g des rohen, gentiobiosehaltigen Pulvers gaben 30 g reine Octaacetylgentiobiose.

¹⁾ R. Karrer, C. Nägeli u. L. Lang, *Helv. chim. acta* **3**, 573 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 889.

²⁾ Giaja, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **150**, 793 [1910].

³⁾ Géza Zemplén, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **53**, 998 [1920].

⁴⁾ E. Bourquelot u. A. Aubry, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **160**, 823 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1915**, II, 710 und *Journ. de Pharm. et de Chim.* **12**, 33—44 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1916**, I, 1070.

⁵⁾ Géza Zemplén, Über die Gentiobiose. *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **85**, 399 [1913]; *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **48**, 233 [1914].

Das Verfahren von G. Zemplén¹⁾ läßt sich mit einigen Modifikationen auf 10 g pro kg der benutzten Gentianadrogen steigern²⁾.

Darstellung durch biochemische Synthese. Nach Bourquelot, Hérissé y und Coirre³⁾ werden 100 ccm einer Lösung von 500 g reiner Glucose einen Monat lang bei 15—20° der Einwirkung von 5 g Emulsin unter Zusatz von 5 g Toluol unterworfen. — Hierauf wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, das Filtrat verdünnt, mit Bierhefe vergoren, wodurch der Glucoseüberschuß entfernt wird. — Das Filtrat wird mit Calciumcarbonat neutralisiert und unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, der Rückstand dreimal mit je 150 ccm 95proz. Alkohol und weiter dreimal mit je 150 ccm 90proz. Alkohol ausgekocht. — Die Auszüge werden nach dem Erkalten filtriert und mit Gentiobiose geimpft, die Flüssigkeit von der stark aschehaltigen krystallinischen Niederschlag abfiltriert und von neuem mit Gentiobiose geimpft. Nach 6 Wochen werden die Krystalle gesammelt und aus 90proz. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute etwa 8 g.

Man kommt rascher zum Ziele, wenn man das Rohprodukt der Einwirkung von Emulsin auf Glucose, nach Weggärung der Glucose in die gut krystallisierte Acetylverbindung umwandelt. — Man verfährt dann wie folgt⁴⁾.

600 g Glucose (beste Sorte von Kahlbaum) werden in 600 g Wasser auf dem Wasserbade gelöst, nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur mit 6 g Emulsin versetzt, tüchtig durchgeschüttelt und mit 6 g Toluol überschichtet.

Das Reaktionsgemisch wurde jeden Tag einmal tüchtig durchgeschüttelt. Nach 20tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Lösung rasch aufgeköcht, mit 3½ l Wasser verdünnt und das Filtrat nach dem Erkalten mit Oberhefe versetzt und die unveränderte Glykose durch Gärung entfernt. — Nach dreitägiger Gärung wurde das Reaktionsgemisch unter Zusatz von Calciumcarbonat auf dem Wasserbade erwärmt und das Filtrat unter vermindertem Druck eingengt. Eine Probe des Filtrats gab beim Erhitzen mit salzsaurem Phenylhydracin und essigsaurem Natrium im Wasserbade kein schwer lösliches Osazon, beim Abkühlen der Lösung fiel jedoch ein krystallisiertes, in heißem Wasser lösliches Produkt aus, das sämtliche Eigenschaften des Gentiobiosazons zeigt. Um das Disaccharid in Form der Octaacetylverbindung isolieren zu können, wurde die eingengte Lösung mit Alkohol versetzt, wobei zunächst die in Lösung gebliebenen Proteine entfernt wurden. Das Filtrat wurde wieder stark eingengt und der zurückbleibende Sirup in absoluten Alkohol gegossen, dann noch mit Äther versetzt. Die Fällung wurde rasch abgesaugt und unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Das gelblichgrau gefärbte Pulver wurde genau unter den oben angegebenen Bedingungen acetyliert. Das Reaktionsprodukt erstarrt beim Eingießen in Wasser sehr rasch krystallinisch. Nach 2—3 maligem Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol bildet die Substanz schneeweiße, schöne Nadeln, die zwischen 192—195° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Sie zeigen sämtliche Eigenschaften der β -Octaacetylgentiobiose. Ausbeute 25 g.

Physiologische Eigenschaften: Drusenstreptokokkus spaltet Gentiobiose nicht⁵⁾.

Derivate: β -Octaacetylgentiobiose⁶⁾ $C_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8$. Das Präparat bildet farblose, lange, seidenglänzende Nadeln, die beim Erhitzen im Capillarrohr bei 192° sintern und bei 195° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. — Das Produkt löst sich leicht in Chloroform, Aceton, heißem Benzol, heißem Essigäther, weniger in heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol und in Äther, nahezu unlöslich in Petroläther und in heißem Wasser. — In wasserhaltigem Alkohol löst es sich leichter als in absolutem. — Das Drehungsvermögen beträgt in Chloroformlösung $[\alpha]_D^{20} = -5,6^\circ$ nach links (0,2694 g Substanz, Gesamtgewicht 13,9234, spez. Gewicht 1,472⁶⁾). — Schmelzpunkt 192—193 (korr.); $[\alpha]_D^{20} = -5,3^\circ$ in Chloroform (6,3 bis 12,9 g in 100 ccm)⁷⁾.

¹⁾ Géza Zemplén, Zeitschr. f. physiol. Chemie **85**, 402 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 579.

²⁾ C. S. Hudson u. J. M. Johnson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1272 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 675.

³⁾ Em. Bourquelot, H. Hérissé y u. J. Coirre, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **157**, 732 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 2034.

⁴⁾ Géza Zemplén, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 236 [1915].

⁵⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **76**, 111—117 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

⁶⁾ Géza Zemplén, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 236 [1915].

⁷⁾ C. S. Hudson u. J. M. Johnson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1272 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 675.

Bildung: Bei der Einwirkung von Emulsin auf eine Lösung von Glucose und Glykol in Wasser konnte neben Gentiobiose auch Cellobiose aufgefunden werden¹⁾. Bildet sich in kleinen Mengen bei der Einwirkung von Emulsin auf eine konzentrierte Glucoselösung neben Gentiobiose²⁾. Neben Gentiobiose bildet sich in wässrigen Glucoselösungen von 30 und 50% bei der Einwirkung von Emulsin ein Disaccharid mit höherem Drehungsvermögen, wahrscheinlich Cellobiose³⁾. — Bildet sich vielleicht bei der Hydrolyse der Cellulose mit hochkonzentrierter Salzsäure⁴⁾. — Eingehende Versuche über Acetolysen der Cellulose unter verschiedenen Bedingungen unter Bildung von Cellobiose hat H. Ost⁵⁾ beschrieben.

Darstellung: Cellulose wird in ein Gemisch von Essigsäure und konz. H_2SO_4 eingetragen, das Acetylisierungsgemisch bei 0° gehalten, wobei sich eine hellgraue sirupöse Lösung bildet. Nach sechstägigem Stehen krystallisiert Cellobioseoctaacetat quantitativ aus; das durch Abnutschen getrennte Acetat wird mit Alkohol aufgekocht, ohne dabei völlig in Lösung zu bringen, nach dem Abkühlen vom Alkohol abgetrennt, mit alkoholischem KOH verseift. Nach der weiteren Aufarbeitung krystallisiert dann die Cellobiose aus ihrem mit Alkohol gefällten Sirup nach viertägigem Stehen⁶⁾.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch die Fermente des Magendarmkanals des Rindes nicht zerlegt⁶⁾. Drusestreptokokkus spaltet Cellobiose unter Bildung von Säure⁷⁾. —

Physikalische und chemische Eigenschaften:

Spezif. Drehung in Wasser:	α -Form +72	Gleichgewicht +35	β -Form +16	Molekulare Dreh.-Differenz berechnet +19200
Geschwindigkeitskonst. d. Mutarotation bei 20°: 0,0047 ⁸⁾ .				

Durch Kochen mit HgO gelingt es nicht, Cellobiose in Cellobionsäure überzuführen⁶⁾

Liefert nach 60stündiger Einwirkung von Acetyl bromid bei Zimmertemperatur und Aufarbeitung mit Silberacetat bzw. Acetylierung β -Pentaaetylglucose⁹⁾.

Derivate: Octaacetylverbindung. Freudenberg bestimmte die Größe der Verluste bei der Bereitung der Octaacetylcellobiose. Unter Berücksichtigung dieser Verluste konnte eine Ausbeute von 61% erreicht werden¹⁰⁾. Oktaacetylcellobiose gibt bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid Aceto-1-bromglucose, aber keine Aceto-1-6-dibromglucose¹¹⁾.

α -Cellobioseoctaacetat. — Schmelzpunkt 229,5° (korr.); $[\alpha]_D^{20} = +41,95^\circ$ (9,85 g Substanz in 100 ccm Chloroform¹²⁾).

β -Cellobioseoctaacetat. Entsteht bei der Acetylierung der freien α -Cellobiose. — Schmelzpunkt 202° (korr.); $[\alpha]_D^{20} = -14,48^\circ$ (10,88 g Substanz in 100 ccm Chloroform). — Gibt durch Erwärmen mit wenig Zinkchlorid in Essigsäureanhydrid die α -Form¹³⁾.

Heptaacetylcellobiose¹¹⁾. Es wird 18 mal aus Chloroform durch Ätherzusatz ausgefällt. Schmelzpunkt 204° (unkorr.). $[\alpha]_D^{20} = -2,4^\circ$, ist nicht konstant. In Chloroform tritt Mutarotation ein. Die Drehung des Gleichgewichtes ist +22,6°.

¹⁾ Em. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **168**, 1016—1019 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 601.

²⁾ Em. Bourquelot u. M. Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **19**, 329 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 427.

³⁾ Em. Bourquelot, M. Bridel u. A. Aubry, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **21**, 129 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 497.

⁴⁾ Richard Willstätter u. L. Zechmeister, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2401 [1913].

⁵⁾ H. Ost, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **398**, 313 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1293.

⁶⁾ Hans Pringsheim u. Adelheid Magnus v. Merckat, Zeitschr. f. physiol. Chemie **105**, 173—178 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 635.

⁷⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **76**, 111—117 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

⁸⁾ C. S. Hudson, u. E. Vanovsky, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1013—1038 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 601.

⁹⁾ Kurt Heß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 2867 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 323.

¹⁰⁾ Karl Freudenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 767—772 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 860.

¹¹⁾ P. Karrer u. Alex. P. Smirnoff, Helv. chim. acta **5**, 189 [1922].

¹²⁾ C. S. Hudson u. J. M. Johnson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 1276 [1915].

¹³⁾ C. S. Hudson u. Ralph Sayre, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 1867—1873 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1123.

Acetobromcellobiose¹⁾. Die Darstellung kann derart verbessert werden, daß man die Octaacetylcellobiose zunächst in der doppelten Menge Chloroform löst und die doppelte Menge mit Bromwasserstoff gesättigten Eisessig zusetzt. Die Reaktion vollzieht sich dabei viel leichter, weil unter Anwendung von Bromwasserstoffsäure in Eisessig allein die Octaacetylcellobiose viel schwerer in Lösung gebracht werden kann. — Nach erfolgter Einwirkung wird die Reaktionsmasse in Eiswasser gegossen, die Chloroformschicht getrennt und die Mutterlaugen mit Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigten Chloroformauszüge dreimal mit Eiswassergewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und mit dem gleichen Volum trockenen Äther versetzt. Dabei scheidet sich die Acetobromcellobiose analysenrein, in derselben Ausbeute wie früher angegeben, aus. Die Mutterlaugen geben auf Zusatz von Petroläther nur amorphe Körper.

Celloisobiose.²⁾

Mol.-Gewicht: 342.

Zusammensetzung: 42,11% C, 6,43% H, 51,46% O.

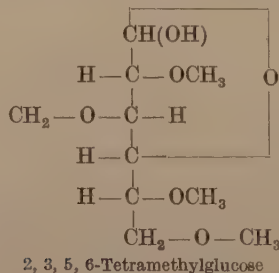


Bildung: 60 g Baumwolle werden mit 300 g Essigsäureanhydrid, 350 g Eisessig und 65 g konz. Schwefelsäure durch mehrtägiges Stehenlassen bei 30° oder mehrwöchiges bei 15–20° der Acetolyse unterworfen. Wenn sich aus der dünner werdenden Lösung Krystalle von Cellobioseoctaacetat auszuschcheiden beginnen, unterbricht man die Acetolyse und fällt mit Wasser die Acetate aus; Glucosepentaacetat bleibt größtenteils in dem Fällungswasser gelöst. Unter günstigen Bedingungen sind die gefällten Produkte bis zu 50% in Äther löslich (die ätherunlöslichen bestehen aus hochmolekularen Dextrinacetaten usw.). Die durch Verseifung mit Barytwasser erhaltenen freien Kohlenhydrate lassen sich durch planmäßiges Fraktionieren mit Alkohol-Wassermischungen so weit zerlegen, daß schließlich einzelne Sirupe krystallisieren. Impfen beschleunigt später die Krystallisation wesentlich. Die Krystalle werden mit Methylalkohol gewaschen, aus Wasser und wässrigem Alkohol umkrystallisiert.

Physiologische Eigenschaften: Schmilzt unscharf zwischen 165–190° unter Gasentwicklung. Ihr spezifisches Drehungsvermögen in verdünnter, wässriger Lösung besitzt $[\alpha]_D = +22,2$ – $23,4^\circ$, im Mittel zu $+23,0^\circ$. Sie ist in Wasser leicht, in verdünntem Alkohol schwer löslich, krystallisiert in feinen zu Warzen vereinigten Nadeln, schmeckt schwach süß. Ihr Reduktionsvermögen beträgt gegen Fehlingsche Lösung etwa 99% von dem der Maltose (Cellobiose 128%, Maltose = 100). Obergärige Bierhefe ist ganz ohne Wirkung, Salzsäure nach der Sachsse'schen Vorschrift spaltet sie glatt zu Glucose.

Maltose, Maltobiose (Bd. II, S. 407; Bd. VIII, S. 216).

Konstitution: Bei der vollständigen Methylierung der Maltose entsteht unter Eintritt von acht Methylgruppen Heptamethylmethylmaltosid, das bei der Hydrolyse in Tetramethylglucose und Trimethylglucose zerfällt³⁾. Tetramethylglucose konnte durch Vergleich mit der Verbindung identifiziert werden, die folgende Konstitution besitzt:

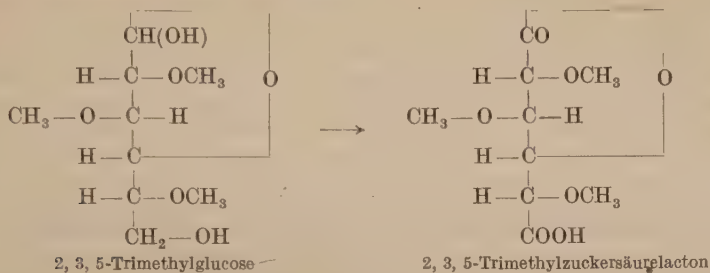


¹⁾ Géza Zemplén, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 1000 [1920].

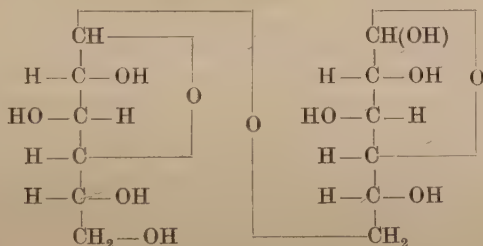
²⁾ H. Ost u. R. Prosiel, Zeitschr. f. angew. Chemie **33**, 100 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 856.

³⁾ Walter Norman Haworth u. Grace Cumming, Leitch Journ. Chem. Soc. **115**, 809 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 159.

Die Konstitution der Trimethylglucose folgt aus der Oxydation zu Trimethylzuckersäurelacton, die nach folgendem Schema stattfindet.



Demnach muß in der Maltose die reduzierende Gruppe der einen Glykosemolekel mit der primären Alkoholgruppe der zweiten ätherartig verbunden sein und folgende Konstitution besitzen:



Vorkommen: Ist in den Blättern verschiedener Pflanzen (*Tropaeolum majus*, *Cucurbita ficifolia*, *Vitis vinifera*, *Musa Ensete*, *Canna iridiflora*) nur in geringen Mengen vorhanden¹⁾. Maltose wurde in Malzkeimen nach dem Anfeuchten 0,14%, nach 4 Tagen 1,04%, nach 8 Tagen 0,83%; in Buchweizenkeimen nach 4 Tagen 0,32%, nach 8 Tagen 0,08%; in Kartoffelkeimen 1,00% gefunden²⁾. Die Menge der Maltose nimmt im Vergleich zu den anderen reduzierenden Zuckern während des Keimens ab.

Bildung: Aus den Samenpulvern von *Vicia Faba* L. var. *minor* von 5 verschiedenen Zuständen der Reife, die einen Stärkegehalt von 8,53% bzw. 21,24, 48,48, 47,87 und 47,91% (bezogen auf das Trockengewicht) aufwiesen, wurden nach Einwirken von Amylase folgende Maltosemengen gebildet (in g. auf 100 ccm Lösung, bestehend aus 0,5 proz. Stärkelösung 0,25 g gepulverte Samen und 1 ccm Toluol, -berechnet): 0,3455, 0,3060, 0,3435, 0,3575, 0,1600³⁾. Eine Methode der Kontrolle für die Überführung von Stärke in Maltose beruht darauf, daß solche Mengen der entsprechend verdünnten Probe in 10 ccm frisch gemischter kochender Soxhletlösung einlaufen und 1—2 Minuten kochen gelassen werden, bei der das gesamte Cu reduziert ist, was an dem Verschwinden der Blaufärbung der überstehenden Flüssigkeit nach erfolgter Reduktion ersichtlich ist. Aus einer Tabelle, die für bestimmte Verhältnisse von Maltose zu Dextrin berechnet ist, läßt sich dann der Verzuckerungsgrad berechnen⁴⁾. Maltose entsteht stets in deutlich nachweisbarer Menge, wenn Stärke mit einem Diastasepräparat digeriert wird⁵⁾. Die Amylase des gekeimten und ungekeimten Roggens verflüssigt Kartoffelstärkebrei bei 50° und liefert kristallisierte Maltose⁶⁾. Bei der Maceration des in den Knollen von

¹⁾ W. Gast, Zeitschr. f. physiol. Chemie **99**, 1—53 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1009—1011.

²⁾ Louis Le Grand, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **38**, 355—389 [1921]; Ann. des Falsif. **14**, 132—136 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 821; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **172**, 602—604; Chem. Centralbl. **1921**, II, 969.

³⁾ A. Blagowjeschtschenski, Journ. russ. phys.-chem. Gesellschaft **47**, 1529—1532 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 231.

⁴⁾ F. E. Coombs, Chem. metallurg. engin. **21**, 298—299 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 194.

⁵⁾ E. Herzfeld u. R. Klinger, Biochem. Zeitschr. **112**, 55—60 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 351.

⁶⁾ J. L. Baker u. H. F. E. Hulton, Journ. Chem. Soc. London **119**, 805 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 734.

Asphodelus cerasiferus und *microcarpus* vorhandenen inulinähnlichen Kohlenhydrats, des Inulenin, erhält man Maltose¹⁾.

Darstellung: 300 g Kartoffelstärke werden mit 1 l Wasser und 30 ccm Malzauszug 1 : 4, bereitet aus hellem Darr oder Grünmalz durch dreistündige Extraktion, angerührt und schnell in 2 l kochendem Wasser eingeührt. — Nach dem Sinken der Temperatur auf 60° werden noch 30 g Malzauszug zugegeben und diese Temperatur nach Verschwinden der Jodreaktion noch 2 Stunden gehalten²⁾. — Dann wird aufgeköcht, blank filtriert und so viel Wasser zugegeben, bis eine Konzentration von 7° Balling erreicht ist. Darauf werden nach 240 ccm Malzauszug und zu je 100 ccm Flüssigkeit 7 mg Flußsäure zugegeben. — Nachdem das Ganze im verkorkten Kolben 3 Tage auf 30° gehalten wurde, während welcher Nachverzuckerung der Saft sich nicht trüben soll, wird nach Zugabe von Calciumcarbonat filtriert und aufgeköcht. Die Flüssigkeit wird im Vakuum auf 30% Wassergehalt eingedampft, mit Maltosekrystallen geimpft und bei 40° der Krystallisation überlassen. — Geht die Krystallisation nur langsam weiter, so werden dreimal in Zeitabständen von einem Tag je 70 ccm 90 proz. Alkohol zugegeben, der Krystallbrei abgenutscht, der Filtrückstand nochmals mit 90 proz. Alkohol angerührt und abgenutscht. — Je 100 g des trocken gepreßten Produktes werden mit 30 ccm Wasser auf dem Wasserbad gelöst, mit 260 ccm Alkohol versetzt, zum Kochen erhitzt und filtriert. Die erkaltete Lösung wird mit Maltosekrystallen geimpft, worauf die Maltose auskrystallisiert. — Ausbeute 30% bezogen auf lufttrockene Stärke²⁾.

Nachweis und Bestimmung: Die üblichen Verfahren zur Untersuchung und die Reinheitskriterien³⁾. Zur Bestimmung im Kartoffelsirup, in Konfitüren ist die Gärungsmethode geeignet⁴⁾.

Bei der Bestimmung in Milchprodukten ist die Gärungsmethode geeignet, auch neben Lactose, Saccharose und Invertzucker⁴⁾. In Zuckergemischen wird nach Bestimmung der Saccharose die Maltose⁵⁾ gewöhnlich durch Hydrolyse durch HCl⁶⁾ oder nach Davis und Daish durch Vergärung der anderen Zucker mittels Reinkulturen von maltasefreien Hefen ermittelt. — Bei Zimmertemperatur wird Maltose durch Br völlig oxydiert und durch die Einwirkung von Natronlauge wird ihr Reduktionsvermögen stark erhöht.

Die Bestimmung der Maltose in Gegenwart von Monosen (z. B. in Malz-, Weizen- oder Kartoffelkeimen) wird folgenderweise durchgeführt: Man verwendet zweckmäßig 0,5 ccm der alkali- und erdalkalifreien Zuckerlösung, mit nicht mehr als 0,1 g Zucker, mit 20 ccm einer Mischung von 200 ccm einer Lösung von 1 Teil Kupferacetat in 15 Teilen Wasser (Barfoedsche Lösung) und von 5 ccm 38 proz. Essigsäure 3 Minuten im Kochen und titriert das ausgeschiedene Cuproxyd mit Ferrosulfat- und Kaliumpermanganatlösung. Aus dem gewonnenen Wert wird in Verbindung mit der nach Fehling erhaltenen Summe von Monosen und Maltose die vorhandene Maltose berechnet⁷⁾.

Zur Trennung von Glucose und Maltose bei Harnanalysen wird das alkoholische Filtrat im Vakuum eingengt, mit Pateinschem Hg-Nitratreagens geklärt und das Filtrat im Vakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit überschüssiger Tierkohle gemischt und mit siedendem Methylalkohol ausgezogen. — Letzterer hinterläßt beim Abdampfen ein aschefreies Gemisch der beiden Zuckerarten. Bestimmen von α_D . Hydrolysieren mit 3 proz. H₂SO₄ 2 Stunden auf dem Wasserbade und Bestimmen der Glucose. Aus letzterer und α_D kann man unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Maltose bei der Hydrolyse 2 Mol.-Glucose liefert, die Maltose berechnen. Die direkte Bestimmung der letzteren kann durch Ausfällen aus der vergorenen Lösung mit Alkohol und Äther und Eindampfen im Vakuum erfolgen⁸⁾.

Das Verfahren von Willstätter und Schudel⁹⁾ ist nicht nur für Glucose, sondern auch

¹⁾ E. Couvreur, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **81**, 40—41 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, I, 173.

²⁾ Max Faleh, *Zeitschr. f. d. ges. Brauereiwesen* **43**, 281 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 880.

³⁾ Carl Pfanstiehl u. Robert S. Black, *Journ. of industr. a. engin. chem.* **13**, 685—687 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, IV, 1030.

⁴⁾ J. Kluyver, *Chem. Weekblad* **10**, 859—860 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 191.

⁵⁾ F. G. Wilson u. W. R. G. Atkins, *Biochem. Journ.* **10**, 504—521 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 132.

⁶⁾ Brown u. Morris, *Journ. Chem. Soc. London* **63**, 504 [1903].

⁷⁾ Louis Le Grand, *Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist.* **38**, 355—389 [1921]; *Ann. des Falsif.* **14**, 132—136; *Chem. Centralbl.* **1921**, IV, 820.

⁸⁾ Gaillard u. Fabre, *Journ. de Pharm. et de Chim.* [7] **16**, 129—137 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 639.

⁹⁾ Willstätter u. Schudel, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **51**, 780 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 407.

für Maltose (ohne Rücksicht auf vorhandenes Dextrin) brauchbar¹⁾. Es ist wesentlich, die Reagenzien in der Reihenfolge Zucker, Jod, Alkali zu vermischen. 3—5 Minuten genügen, um die Reaktion zu vollenden.

Maltose ist ursprünglich in Mehl nicht vorhanden. Vor der Bestimmung der Maltose und Rohrzucker müssen die Pentosane und Dextrine durch Ausfällen mit Alkohol aus der wässrigen Lösung entfernt werden. Beim Backen nimmt die Maltose unter dem Einfluß von Enzymen bedeutend zu²⁾.

Man löst 20 g neutrales Cu-Acetat des Handels in 300 ccm Wasser, gibt 7,5 ccm Eisessig hinzu und filtriert. In ein Gefäß von etwa 150 ccm gibt man 5 ccm der Zuckerlösung und 15 ccm Barfoedsche Lösung, erhält 3 Minuten im Kochen, filtriert sofort, ohne das Cu_2O auf das Filter zu bringen, löst das Cu_2O mit eingestellter Ferrisulfatlösung nach Bertrand, gibt die Lösung durch das Filter und titriert das gebildete Ferrosulfat mit KMnO_4 zurück. Die Lösung des Cu-Acetats wird durch die vorhandenen Monosen zersetzt. Die Menge der Maltose und Lactose erhält man aus dem Unterschiede zwischen dem mittels Fehlingscher Lösung bestimmten und als Glucose ausgedrückten Gesamtzuckergehalte und dem Gehalte an Monosen. Das Verfahren wird zur Untersuchung der Milch angewendet³⁾.

Bestimmung der Maltase mittels maltasfreier Hefen⁴⁾. Bekanntlich enthalten gewisse Hefenarten, wie *Saccharomyces marxianus*, *S. anomalus* und *S. exiguus* keine Maltase und können daher Maltose nicht vergären. Auf diese Eigenschaft der Hefen gründen William A. Davis und Arthur John Daish eine Methode zur Bestimmung von Maltose in Gegenwart anderer Zuckerarten. — Lösungen von Maltose und Rohrzucker und von Maltose allein wurden mit den drei obgenannten Hefen vergoren. Der Zuckerlösung wurden 5 ccm Hefenwasser zugesetzt, die Mischung durch Erhitzen im Autoklaven während 20 Minuten sterilisiert und mit einer Spur einer Agar-Agarreinkultur der betreffenden Hefe gemischt. Der Kolben wurde dann in üblicher Art mit Watte verstopft und 3—4 Wochen lang bei einer Temperatur von 25° gehalten. — Nach Beendigung der Gärung wurden 5 ccm eines dünnen Tonerdehydratbreies zugesetzt, die Lösung zur Vertreibung des Alkohols gekocht, filtriert und auf 100 ccm aufgefüllt. — Das Reduktionsvermögen der Lösungen entsprach in allen drei Fällen der angewendeten Maltose. Der Rohrzucker war also quantitativ vergoren, ohne daß dabei Maltose angegriffen worden wäre.

Die Verfasser haben diese Methode bereits vielfach zur Bestimmung von Maltose angewendet und gute Resultate damit erzielt. Es ist jedoch nötig, die Möglichkeit des Vorhandenseins anderer nicht vergärbare Substanzen, wie der Pentosen zu berücksichtigen. Zu diesem Zweck wird am besten eine zweite Parallelvergärung mit einer Reinkultur von gewöhnlicher Bäckerhefe vorgenommen, wobei alle Zuckerarten außer den Pentosen zerstört werden. Es ist ferner unerlässlich, jede Spur von Blei aus dem Extrakt zu entfernen, da sonst die Hefen nicht gedeihen. Hierzu kann entweder das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat mit normaler Sodalösung versetzt werden, bis es auf Lackmus gerade noch sauer reagiert, oder das Blei kann in der üblichen Art mit Soda ausgefällt und nach Ansäuern mit Salzsäure der letzte Rest des Bleies durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden werden. — Von den genannten Hefen eignet sich wahrscheinlich *Saccharomyces exiguus* am meisten für den allgemeinen Gebrauch.

Pentosen sind in der Regel in pflanzlichen Extrakten in beträchtlicher Menge enthalten. Diese müssen daher bei der Berechnung des Fructose- und Glucosegehaltes ebenso wie die Maltose berücksichtigt werden. Man begegnet hierbei indessen der Schwierigkeit, daß wir nicht wissen, welche Pentosen im einzelnen Falle vorhanden sind und wie groß ihr Reduktionsvermögen unter den Bedingungen der Analyse ist. Dies beeinträchtigt natürlich die Genauigkeit der für Fructose und Glucose aus dem ursprünglichen Reduktionsvermögen des Extraktes errechneten Werte. — Die Verfasser beabsichtigen, das Reduktionsvermögen der Pentosen unter den von ihnen beobachteten Analysenbedingungen festzustellen und haben vorläufig die Gesamtpentosen in der üblichen Weise durch Überführung in Furfurol und Wägung als Phloroglucid bestimmt.

¹⁾ Julian Levett Baker u. H. F. Everard Hulton, *Biochem. Journ.* **14**, 754—756 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1921**, II, 536.

²⁾ A. Heiduschka u. J. Deiniger, *Zeitschr. f. d. ges. Getreidewesen* **12**, 167 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1921**, IV, 55.

³⁾ L. Le Grand, *Ann. chim. analyt. appl.* [2] **3**, 240—244 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, IV, 1364.

⁴⁾ William A. Davis u. Arthur John Daish, *Zeitschr. f. angew. Chemie* **27**, 116—119 [1914].

Nach dem Vorstehenden ergibt sich folgende Arbeitsweise bei der Analyse von Pflanzenextrakten:

Der Extrakt wird unter vermindertem Druck eingedampft und auf 500 ccm aufgefüllt. Ein Teil wird zur Bestimmung der Trockensubstanz eingedampft, der Rest in der üblichen Weise mit basischem Bleiacetat versetzt, filtriert und auf 2 l aufgefüllt. Lösung A.

Aus 300 ccm der Lösung A wird das Blei mit Soda ausgefällt und das Filtrat auf 500 ccm aufgefüllt. Lösung B.

125 ccm der Lösung B werden zur Bestimmung des direkten Reduktionsvermögens und Drehungsvermögens benutzt. — Die Reduktion rührt her von Glucose, Fructose, Maltose und Pentosen.

250 ccm der Lösung B werden invertiert.

a) Mittels Invertase. Die Lösung wird mit konzentrierter Schwefelsäure bis zum Umschlag von Methylorange angesäuert, 1—2 ccm autolysierter Hefe und 2 oder 3 Tropfen Toluol hinzugefügt und 24 Stunden bei 38—40° gehalten. — Dann werden 5—10 ccm eines dünnen Tonerdehydratbreies zugefügt, filtriert und auf 100 ccm aufgefüllt. Das Reduktionsvermögen der Lösung wird bestimmt und dann wird die Lösung polarisiert.

b) Mittels 10proz. Citronensäure. Es wird wie bei a) angesäuert und so viel kristallisierte Citronensäure zugesetzt, daß die Lösung 10% derselben enthält. Dann wird 10 Minuten gekocht, abgekühlt, mit Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert, auf 100 ccm aufgefüllt und die Reduktion und das Drehungsvermögen bestimmt.

Aus der Zunahme des Reduktionsvermögens oder der Veränderung des spez. Drehungsvermögens wird der Rohrzuckergehalt berechnet. Die Ergebnisse nach a) und b) müssen gut übereinstimmen.

Aus 300 ccm der Lösung A wird das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt, filtriert und der Niederschlag gewaschen, bis Filtrat und Waschwasser etwa 450 ccm betragen. — Durch diese Lösung wird 1½ Stunden lang Luft gesaugt, um den Schwefelwasserstoff zu vertreiben, ein wenig Eisenhydroxyd zugesetzt, um die letzten Spuren desselben zu binden, auf 500 ccm aufgefüllt, filtriert und je 50 ccm mit *Saccharomyces marxianus*, *S. anomalus* und *S. exiguus*, wie oben, vergoren. — Außerdem werden 2 Portionen von je 50 ccm mit Bäckerhefe vergoren. — Im allgemeinen ist es nötig, vor Zusatz der Hefe die Säure mit normaler Sodalösung abzustumpfen. Das Reduktionsvermögen der Filtrate von der Gärungsflüssigkeit wird bestimmt. — Die Differenz zwischen den Reduktionen der drei mit Spezialhefen und der mit Bäckerhefe vergorenen Lösungen (Mittel) ist die von Maltose herrührende Reduktion.

Die Pentosen werden in Furfurol übergeführt und als Phloroglucide gewogen.

Die von Maltose und den Pentosen herrührende Reduktion wird von der bestimmten direkten Reduktion abgezogen. — Die Differenz rührt von Glucose und Fructose her. — Das Verhältnis dieser beiden Zuckerarten wird aus dem Reduktionsvermögen und dem korrigierten spez. Drehungsvermögen berechnet.

Physiologische Eigenschaften: Maltose wird von *Mikrococcus spumaeformis* assimiliert¹⁾. Zusatz von Maltose zum Nährboden begünstigt die Ausbildung der Bakterienkapsel²⁾. Maltoselösungen werden beim Stehen nicht trübe, da Maltose nicht als chemisches Reizmittel auf die Sporen des Schimmelpilzes *Penicillium glaucum* einwirkt, welche durch Keimen die Glucoselösungen trüben³⁾. Als C-Quelle für *Aspergillus niger* weniger geeignet als Glucose und Fructose⁴⁾. Der Aufbau der durch die Schimmelpilze (*Aspergillus*- und *Penicillium*arten) in geeigneten Nährlösungen (sterilisierte Zuckerlösungen mit NH₄-Salzen der Mineralsäuren, 0,2% MgSO₄ und K₂KPO₄) gebildeten Pilzstärke erfolgte bisher aus Maltose nicht⁵⁾. Dient als C-Quelle für *Aspergillus niger* bei der Stärkebildung⁶⁾. Wird von *Oidium lactis* nicht angegriffen, nicht assimiliert⁷⁾.

Die Ergebnisse von Rose⁸⁾ sowie von Lindner und Saito⁹⁾, wonach gewisse Hefearten

¹⁾ Henri Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **160**, 151—152 [1915].

²⁾ Giuseppe Fiorito, Ann. di med. nav. e colon. **1**, 3—22 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1249.

³⁾ A. W. Homberger u. C. S. Marvel, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 156—162 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1037.

⁴⁾ H. J. Waterman, Folia microbiol. **2**, 2. Heft, 27 Seiten [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 485.

⁵⁾ Friedrich Boas, Biochem. Zeitschr. **78**, 308—312 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 523.

⁶⁾ Friedrich Boas, Biochem. Zeitschr. **86**, 110—124 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 848.

⁷⁾ Beijerinck, Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**, 1089—1097 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 761.

⁸⁾ Rose, Wochenschr. f. Brauerei **27**, 525 [1910].

⁹⁾ Lindner u. Saito, Wochenschr. f. Brauerei **27**, 509 [1910]; **28**, 561 [1911].

in künstlichen asparaginhaltigen Nährlösungen Maltose assimilieren können, nicht aber Glucose, werden bestätigt, doch beruht die bessere Assimilierbarkeit der Maltose lediglich auf einer N-haltigen Verunreinigung des angewandten Kahlbaumschen-Präparats. Nach Reinigung war die Maltose ebensowenig assimilierbar wie Glucose¹⁾. Die besondere Assimilierbarkeit der Maltose ist mindestens teilweise durch einen Bestandteil bedingt, der ähnlich dem Oryzanin Suzukis²⁾ wirkt. Mit absolutem Alkohol extrahierte Maltose förderte das Wachstum der Hefe erheblich weniger³⁾.

Hat keine Affinität zur Invertase, hat auch auf die Zerfallsgeschwindigkeit der Saccharose-Invertaseverbindung keinen Einfluß; die Invertasewirkung wird durch sie demnach nicht gehemmt⁴⁾. *Aspergillismaltase* spaltet eine 1proz. Lösung bei 30° innerhalb 48 Stunden vollständig⁵⁾. Menschlicher Harn, der schwach maltaschaltig ist, spaltet ebenfalls langsam Maltose⁶⁾.

Maltosespaltkraft der Hefen⁶⁾. Zur Unterdrückung der Zymasewirkung wird eine Lösung von 5%, später 2% Maltose in 500 cm Wasser mit 8 Vol.-% Toluol durchgeschüttelt, mit 2% gewaschener Hefe im Gärkeller aufbewahrt und von Zeit zu Zeit die Glucose bestimmt. Eine gärkräftige Hefe erwies sich Hefen mittleren Grades an Stärke der Maltosespaltbarkeit überlegen⁶⁾.

Wird durch das isolierte Herbivorenherz (Kaninchen) höchstens in minimalem Maße gespalten und auch nicht als solche konsumiert; durch das isolierte Carnivorenherz (Katze) wird nicht gespalten⁷⁾. Wird jungen Hunden Maltose injiziert, so kann nur die diastatische Wirkung des Serums mehr oder weniger gesteigert werden⁸⁾. Bei Einwirkung von Nierengewebe vom Kaninchen wird ein Teil der Glucose abgespalten⁹⁾. Kann im Stoffwechsel nervöser Zentralorgane (isolierter Froschrückenmark) nicht verwertet werden¹⁰⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löslichkeit bei 20–25° in 100 g Wasser 108,00 g, in 100 g 50proz. Pyridin 43,07 g, in 100 g reinem Pyridin 98,10 g¹¹⁾.

Spezif. Drehung in Wasser	α -Form	Gleichgewicht	β -Form	Molekulare Dreh.-Differenz berechnet
	+168	+136,0	+118	+17100 ¹²⁾

Das Drehungsvermögen wird durch Zugabe von Ammonmolybdenat nicht geändert¹³⁾.

Neue Untersuchungen mit sorgfältig gereinigter und aus Alkohol umkrystallisierter Maltose ergaben einen Durchschnittswert von $9,0 \cdot 10^{13}$ für die Säuredissoziationskonstante der Maltose¹⁴⁾¹⁵⁾. Verbrennungswärme 3949 cal für 1 g Substanz¹⁶⁾.

Über die Einwirkung verdünnter Bariumhydroxydlösungen hat Kolb¹⁷⁾ Versuche angestellt. — Dabei soll zunächst Glucose entstehen, später Fructose, Mannose und vielleicht Glutose¹⁷⁾. 100 g Maltose geben bei der Oxydation mit 0,43 n-alkalischem Wasserstoffsuperoxyd insgesamt 24,97 g hydrolysierte Glucose, 0,16 g Mannonsäurelacton, 16,04 g Glykolsäure (Glycerinsäure fehlt völlig), 0,11 g Oxalsäure, 55,37 g Ameisensäure und 4,4 g Kohlensäure. — Bei Verwendung von alkalischem Kupfersulfat werden bedeutend geringere Mengen an Glykolsäure und besonders an Ameisensäure gebildet. — Die bei der Oxydation gebildeten Säuren sind in

¹⁾ A. J. Kluyver, *Biochem. Zeitschr.* **52**, 486–493 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1913**, II, 603.

²⁾ Umetaro Suzuki, *Biochem. Zeitschr.* **43**, 89 [1912].

³⁾ G. Kita, *Zeitschr. f. Gärungsphysiologie* **4**, 321–322 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1915**, I, 558.

⁴⁾ L. Michaelis u. H. Pechstein, *Biochem. Zeitschr.* **60**, 79–90 [1914]; *Chem. Centralbl.*

1914, I, 1198.

⁵⁾ A. Aubry, *Journ. de Pharm. et de Chim.* [7] **10**, 23–26 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 575.

⁶⁾ F. Schönfeld u. H. Krumhaar, *Wochenschr. f. Brauerei* **34**, 165–166 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 820; *Wochenschr. f. Brauerei* **34**, 157 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 232.

⁷⁾ M. Canis, *Arch. di Farmacol. sperim.* **15**, 481–496 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1913**, II, 1066.

⁸⁾ T. Kumagai, *Biochem. Zeitschr.* **57**, 380–413 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 161–162.

⁹⁾ P. A. Levene u. G. M. Meyer, *Journ. of Biolog. Chem.* **18**, 469–475 [1914]; *Chem. Centralbl.*

1914, II, 1156.

¹⁰⁾ Elsa Hirschberg, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **101**, 248–254 [1918]; *Chem. Centralbl.*

1918, II, 293.

¹¹⁾ William M. Dehn, *Journ. of Amer. Chem. Soc.* **39**, 1399–1404 [1917]; *Chem. Centralbl.*

1918, I, 49.

¹²⁾ C. S. Hudson u. E. Yanovsky, *Journ. of Amer. Chem. Soc.* **39**, 1013–1038 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 601.

¹³⁾ G. Tanret, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **172**, 1363 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 821.

¹⁴⁾ L. Michaelis, *Biochem. Zeitschr.* **65**, 360–362 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 1187.

¹⁵⁾ L. Michaelis u. P. Rona, *Biochem. Zeitschr.* **49**, 232 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1913**, I, 1668.

¹⁶⁾ R. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz u. A. Wälti, *Helv. chim. acta* **4**, 678 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1922**, I, 320.

¹⁷⁾ Lorenz Kolb, *Biochem. Zeitschr.* **63**, 1 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 131.

bezug auf Mengenverhältnisse wesentlich andere als bei den einfachen Hexosen (Glucose, Fructose, Mannose). — Annähernd die Hälfte der angewandten Maltose wird als solche oxydiert, der Rest dürfte vor der Oxydation eine Hydrolyse erleiden¹⁾. Aus der Bildung von Glykosidosäuren bei der Oxydation der Maltose ist die Tatsache erklärbar, daß 1 Mol. Glucose bei der Behandlung mit Fehlingscher Lösung 2,48 Atome Sauerstoff benötigt, während das größere Maltosemolekül mit dem gleichen Reagens nur 2,86 Atome Sauerstoff verbraucht. Die Bildung von α - und β -d-Isosaccharinsäure aus Maltose durch Einwirkung von schwachen Alkalien führt zu freien Hydroxylgruppen am ersten, zweiten und dritten Kohlenstoffatom von der freien Aldehydgruppe. — Diese Kohlenstoffatome scheiden daher für die Glucosidobindung der Maltose aus. — Aus der Bildung relativ großer Mengen von γ -d-Glucosidoglykolsäure bei der Oxydation der Maltose und der Nichtbildung von γ -d-Glucosidoglycerinsäure ist zu folgern, daß das endständige oder primäre Alkoholkohlenstoffatom die Glucosidobindung der beiden d-Glucosenmoleküle, die Maltose bilden, bewirkt. Die Konstitution der Maltose ist die von γ -d-Glucosido-d-glucose mit der Glucosidobindung am primären Alkoholkohlenstoffatom. — Aus dieser Konstitution ergibt sich die Bildung von γ -d-Glucosidoglykolsäure¹⁾.

Maltose wird nicht viel stärker wie Stärke durch rauchende HCl gespalten²⁾. Wird durch Bromwasserstoff-Acetylbromidmischung unter Wärmeentwicklung binnen 1½ Stunden völlig gelöst und in 1—2 Tagen in Acetobromglucose gespalten. Ausbeute an krystallisierter Acetobromglucose 85%³⁾. Liefert mit Acetylbromid, Abspaltung des Halogens und Acetylierung β -Pentaacetylglucose⁴⁾. Ist gegen wässrige ClO₂ beständig⁵⁾. Bindet nur 1 Mol. Cyanid in KCN und Ba(CN)₂-Lösungen⁶⁾.

Gärung: Aus Stuhlproben bei einer akuten Gastroenteritisepidemie isolierte Stämme von Proteus vulgaris zeigten Maltose gegenüber wechselndes Verhalten⁷⁾. Wird durch Bacillus prodigiosus bei der Bildung und Vergärung der Ameisensäure weniger gut ausgenutzt als Rohrzucker, Fructose und besonders Glucose⁸⁾. Von den vier Stämmen des Bacillus melolonthae reagieren in Peptonwasser mit Maltose A, B und D positiv (+), C negativ (—)⁹⁾. Drusestreptokokkus spaltet Maltose unter Bildung von Säure¹⁰⁾. Bildung von Säuren durch Bacillus phenologenes in Peptonwasser mit Maltose usw.¹¹⁾. Wird durch den neuen Dysenteriebacillus d'Hérèlle vergoren¹²⁾. Wird von Bacillus sporogenes unter Bildung von Säure angegriffen¹³⁾. Bacterium acetathylicum bildet aus 2proz. Maltoselösung unter Zusatz von 1% Pepton und 2% CaCO₃ zur Bindung entstehender Ameisensäure 6—7% Aceton und 23—24% Alkohol¹⁴⁾. Wird nur durch einen Teil der untersuchten 5 Stämme der aus Goudakäsen isolierten Mikroorganismen angegriffen¹⁵⁾. Verhalten gegen pentosenzerstörende Bakterien¹⁶⁾. Wird von Bact. mannito-

¹⁾ W. Lee Lewis u. Siegel A. Buckborough, Journ. of Amer. Chem. Soc. **36**, 2385—2397 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 829.

²⁾ Arthur John Daish, Journ. Chem. Soc. London **105**, 2053—2065 u. **105**, 2065—2073 [1915]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1302.

³⁾ Max Bergmann u. Franz Beck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1674—1578 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 779.

⁴⁾ Kurt Heß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 2867 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 323.

⁵⁾ Erich Schmidt u. Erich Graumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1860 bis 1873 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1473.

⁶⁾ E. Rupp u. A. Hölzle, Archiv d. Pharmazie **251**, 553 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 526 u. Archiv d. Pharmazie **253**, 404—415 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 328.

⁷⁾ Aimée Horowitz, Annales de l'Inst. Pasteur **30**, 307—318 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 24.

⁸⁾ Hartwig Franzen u. F. Egger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **90**, 311—354 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2010.

⁹⁾ A. Paillot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **163**, 531—534 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 260.

¹⁰⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **76**, 111—117 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

¹¹⁾ Albert Berthelot, Annales de l'Inst. Pasteur **32**, 17—36 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 130.

¹²⁾ F. d'Hérèlle, Annales de l'Inst. Pasteur **30**, 145—147 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 26.

¹³⁾ E. Vaucher u. F. Guérin, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 362—364 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 379.

¹⁴⁾ John H. Northrop, Lauren H. Ashe u. R. R. Morgan, Journ. of industr. a. engin. chem. **11**, 723—727 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 718.

¹⁵⁾ F. W. J. Boekhout u. J. J. Ott de Vries, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt. **48**, 130—139 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 852.

¹⁶⁾ E. B. Fred, W. H. Peterson u. Andrey Davenport, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 175 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 670.

poeum, Bact. Gayoni und Bact. intermedium stark vergoren, durch Bact. gracile gar nicht¹⁾. Spurenweise wirksamer Stoff bezüglich der Bildung von Harnstoff spaltendem Ferment durch Bakterien²⁾.

Wirkung der Mikroben auf Maltose: 1. Unwirksame Mikroben, die Maltose nicht angreifen; 2. Mikroben, die ohne Entwicklung von Gas angreifen; 3. Mikroben, die sie mit Entwicklung von Gas angreifen. — Nährböden: Schrägagarröhren mit Fleischbrühepeptonlackmusagar und 3 proz. Peptonwasser; Maltose zu 1,5% zugefügt³⁾.

Untersuchte Bacillen	Agar	Peptonwasser	
	Umschlag	Umschlag	Gas
<i>B. faecalis alkaligenes</i> .	0	0	0
<i>B. pyocyaneus</i>	0	0	0
<i>B. Shiga</i>	0	0	0
<i>B. Hiss</i>	0	0	0
<i>B. Flexner</i>	+	+	0
<i>B. Typhi</i>	+	+	0
<i>B. Paratyphi A</i>	+	+	+
<i>B. Paratyphi B</i>	+	+	+
<i>B. Cholerae</i>	+	+	0
<i>B. Proteus</i>	0	0	0
<i>B. coli</i>	+	+	+

Wird durch dialysierte Hefelösung nicht angegriffen⁴⁾. Die Gärfähigkeit der Hefen ist von der Maltosespaltkraft abhängig, die bei Unterdrückung der Zymasewirkung durch Zusatz von Toluol untersucht wurde⁵⁾. Wird von der Hefeart *Debaryomyces Matruchoti* in keiner Weise angegriffen⁶⁾. Maltose wird durch eine Hefe aus Apulien vergoren⁷⁾. Vergärung von Maltose in Gegenwart von Calciumsulfit⁸⁾.

Bei den Assimilationsversuchen mit verschiedenen Hefearten wurden folgende Ergebnisse erhalten⁹⁾, wobei + sichere, ? zweifelhafte und — fehlende Assimilation bedeutet.

	Hefewasser	Asparagin- lösung	Pepton- lösung
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	+	+	+
<i>Saccharomyces Carlsbergensis</i> .	+	+	+
<i>Saccharomyces ellipsoideus</i> . .	+	+	
<i>Saccharomyces Pastorianus</i> . .	+	+	
<i>Saccharomyces turbidans</i> . . .	+		
<i>Saccharomyces Marxianus</i> . . .	+	+	+
<i>Saccharomyces fragilis</i>	—	—	
<i>Zygos. Priorianus</i>	+	+	
<i>Saccharomycetes Ludwigii</i> . .	?	?	+
<i>Debaryomyces globosus</i>	?	?	
<i>Schwanniomyces occidentalis</i> .	+	+	
<i>Schizos. octosporus</i>	+	+	

¹⁾ Müller-Thurgau u. A. Osterwalder, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt. **48**, 1 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 224.

²⁾ Martin Jacoby, Biochem. Zeitschr. **79**, 35—50 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 793.

³⁾ A. Besson, A. Ranque u. Ch. Senez, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 930—933 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 663.

⁴⁾ C. S. Hudson, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. **32**, 207—212; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1149.

⁵⁾ F. Schönfeld u. H. Krumhaar, Wochenschr. f. Brauerei **34**, 157—159 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 239.

⁶⁾ Grigoraki u. Peju, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **85**, 459—462 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1037.

⁷⁾ Mezzadrolì, Staz. sperim. agrar. ital. **51**, 306—311 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 506.

⁸⁾ Carl Neuberger, Julius Hirsch u. Elsa Reinfurth, Biochem. Zeitschr. **105**, 307 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 285.

⁹⁾ Alb. Klöcker, Compt. rend. du Lab. Carlsberg **14**, Nr. 7 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 16.

Infolge der Wechselbeziehung zwischen C- und N-Quelle wirkt Maltose bei *Oidium* und *Aspergillus* stark säurebindend durch starke Förderung der Asparaginspaltung zu NH_3 ¹⁾. Ist durch *Aspergillus fumigatus* zu Fumarsäure vergärbar²⁾. Wenn *Aspergillus niger* in einer Lösung von 5% Maltose + 2% Harnstoff neben den nötigen Mineralsubstanzen kultiviert wird, so tritt Selbstvergiftung durch NH_3 ein, da mit Maltose weniger Oxalsäure gebildet wird und die durch Spaltung des Harnstoffs entstehenden NH_3 -Mengen nicht völlig neutralisiert werden³⁾. Wird von *Oospora radiata* schwach, von *O. cycloidea* etwas stärker vergoren⁴⁾.

Derivate: Maltoseheptacetat. Aus Acetylbrommaltose und Silbercarbonat in Aceton. Nach 7 maligem Umkrystallisieren ist die Drehung konstant. Schmelzpunkt 181° (unkorr.). $[\alpha]_D^{20} = +67,8^\circ$ in Chloroform⁵⁾. In Chloroform sowie in Acetylentetrachlorid ist Mutarotation festgestellt. In 5 Wochen wird die Drehung auf $+110^\circ$ erhöht⁶⁾.

β -Maltoseoctaacetat (β -Octaacetylmaltose)⁷⁾. Bildet sich aus Maltose bei der Acetylierung nach Liebermann. — Schmelzpunkt $159\text{--}160^\circ$ korr. $[\alpha]_D^{20} = +122,77^\circ$ (5,01 g in 100 ccm Chloroform). Octaacetylmaltose gibt bei der Behandlung von Phosphorpentabromid Aceto-1-bromglucose und Aceto-1-6-dibromglucose⁸⁾.

α -Maltoseoctaacetat (α -Octaacetylmaltose)⁷⁾. Entsteht beim Erwärmen von 100 g β -Maltoseoctaacetat in 250 ccm Essigsäureanhydrid und 5 g Zinkchlorid während 5 Minuten. — Die Lösung wird in Wasser gegossen und so lange mit frischem Wasser behandelt, bis die viscose Masse fest wird. Aus wenig Alkohol scheiden sich dann nach sehr langem Stehen Krystalle. — Schmelzpunkt 125° (korr.). $[\alpha]_D^{20} = +62,59$ (5,09 g in 100 ccm Chloroform).

Acetochlormaltose. Bildet sich aus Maltose mit Acetylchlorid⁹⁾. Glänzendes, weißes Pulver, nicht krystallisierbar. Schmelzpunkt der rohen Masse etwa 65° (unscharf). Löslich in Äther, Benzol, Toluol, Xylol und Alkohol.

Maltose-Formaldehyd. Ein Präparat wird hergestellt aus trockener Maltose und Paraformaldehyd in Druckgefäßen bei Temperaturen über 105° . Es entsteht die Verbindung, bestehend aus 1 Mol. Maltose und 4 Mol. CH_2O ¹⁰⁾. Nach der Methode von Oppermann und Goehde sowie Rosenberg können weder Verbindungen vom Typus $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10} \cdot \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ noch vom Typus $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 5 \text{CH}_2\text{O}$ dargestellt werden. In der Formaldehydbiose kann CH_2O nach der Methode von Auerbach bestimmt werden. Durch Ändern der Mengenverhältnisse von Zucker und CH_2O lassen sich nur Präparate mit beliebigem CH_2O -Gehalt bis zur Maximalgrenze von etwa 39% herstellen. Die CH_2O -Aufnahme ist bei Maltose kleiner als bei Rohrzucker. Aus verdünnten Lösungen ist die Aufnahme höher als aus konzentrierten. Ihre Alkohollöslichkeit ist nicht eine besondere Eigenschaft der Verbindung¹¹⁾.

Isomaltose (Bd. II, S. 414; Bd. VIII, S. 221).

Darstellung: Friedrichs¹²⁾ löste Glucose in 3 Gewichtsteilen konzentrierter Salzsäure, sättigte die Lösung mit Salzsäuregas, ließ 24 Stunden bei 10° stehen, entfernte die Salzsäure

¹⁾ Friedrich Boas u. Hans Leberle, Biochem. Zeitschr. **92**, 170—187 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 475.

²⁾ C. Wehmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 1663—1668 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 664.

³⁾ F. Boas, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **37**, 63—65 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 890.

⁴⁾ W. Bobiloff-Pleißer, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt. **46**, 390—426 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1052.

⁵⁾ Emil Fischer u. Géza Zem plén, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2537 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1458.

⁶⁾ C. S. Hudson u. Ralph Sayre, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 1867—1873 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1123.

⁷⁾ C. S. Hudson u. J. M. Johnson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 1276 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 321.

⁸⁾ P. Karrer u. Alex. P. Smirnoff, Helv. chim. acta **5**, 189 [1922].

⁹⁾ S. Born u. J. M. Nelson, Journ. Amer. of Chem. Soc. **37**, 1763 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 693.

¹⁰⁾ Bauer u. Cie., D.R.P. 280 092, ausgeg. 4. Nov. 1914; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1292.

¹¹⁾ A. Heiduschka u. H. Zirkel, Archiv d. Pharmazie **254**, 456—480, 481—487 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1123.

¹²⁾ Oscar v. Friedrichs, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **5**, Nr. 4 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 763.

mit Bleicarbonat bzw. Silbercarbonat. — Das Filtrat wurde mit Brauereihefe bei 25° 2 Tage lang behandelt, der gebildete Alkohol durch Kochen verjagt, das Filtrat mit Tierkohle behandelt und die filtrierte Flüssigkeit unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. — Aus dem Rückstand wird die Isomaltose mit 80proz. Alkohol herausgelöst. — Nach Verdampfen der alkoholischen Auszüge unter vermindertem Druck erstarrt der Rückstand über Phosphorpentoxyd zu einer festen glasigen Masse, die in absolutem Alkohol unlöslich ist. $[\alpha]_D^{18} = + 72,7^\circ$. — Durch Wechselwirkung verschiedener Hefen und Emulsin konnte festgestellt werden, daß das durch Einwirkung starker Salzsäure aus Glucose gewonnene Rohprodukt aus etwa 67,7% Glucose, 17,6% Isomaltose, 8% Maltose und 6,7% unbekannter Polysaccharide besteht.

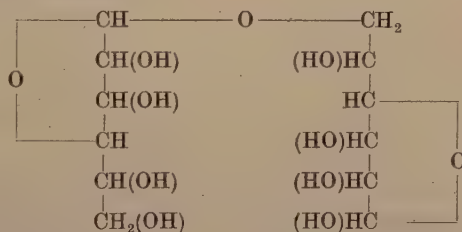
Nachweis und Bestimmung: Bei der Hydrolyse der Stärke mit Oxalsäure¹⁾. Man verleiht 300 g reine Kartoffelstärke mit 1 l Wasser, fügt dann Oxalsäure in einer Menge von 0,05 n-Lösung zu und erhitzt 1 Stunde auf 2—3 Atmosphären. Die Flüssigkeit wird mit Calciumcarbonat neutralisiert und das Filtrat bei 60° unter vermindertem Druck eingengt. Durch systematische Fällung bzw. Extraktion mit Alkohol verschiedener Konzentration wird der Sirup in 3 Fraktionen geteilt, die für sich mit Alkohol weiter fraktioniert werden unter ständiger Kontrolle der Produkte durch Polarisierung. — Die abgelesenen Werte entsprechen für $[\alpha]_D$ von + 68,8 bis 180,8°. — Die niedrigst drehenden Fraktionen werden vereinigt und in wässriger Lösung zwecks Entfernung von Glucose und Maltose mit frischer, abgepreßter Brauereihefe vom Froberg-Typus 48 Stunden bei 30° vergoren. Das Filtrat wird mit Calciumcarbonat versetzt, der gebildete Alkohol durch Kochen entfernt und nochmals mit weniger Hefe vergoren. Nach Behandeln mit Tierkohle resultiert eine fast farblose Flüssigkeit von $[\alpha]_D = + 35,04^\circ$. — Niedrigmolekulare Nichtkohlenhydrate werden jetzt durch Dialyse entfernt. Die wieder konzentrierte Lösung zeigt $[\alpha]_D = + 59,1^\circ$ und kann durch Emulsin in Glucose verwandelt werden. — Die Lösung gibt ein in heißem Wasser lösliches Osazon, vom Schmelzpunkt 146°, das in Essigäther wenig löslich ist²⁾.

Physiologische Eigenschaften: Friedrichs untersuchte die Einwirkung des Emulsins auf Isomaltose. Zur Ausführung der Versuche wurden die klaren Enzymlösungen mit den klaren Isomaltoselösungen gemischt, wenn nötig neutralisiert und nach Zugabe von einigen Tropfen Toluol, im Thermostaten bei 35—40° gehalten und die Drehung von Zeit zu Zeit bestimmt, nachdem die Mutarotation durch Zugabe von Natronlauge aufgehoben war. Aus dem Tabellenmaterial ergibt sich, daß die totale Rotation in den meisten Fällen unter dem Einfluß des Emulsins gesteigert wird, während ein Abbau bis zur Glucose eine Erniedrigung verursacht. — Friedrichs nimmt an, daß das Emulsin evtl. auch ein isomerisierendes Enzym enthält, welches Isomaltose in Maltose verwandelt. — Kefirenzym bildet aus Isomaltose keine Glucose, während *Saccharomyces fragilis* und *exiguus* dieselbe mehr oder weniger schnell vergären.

α -Glykosido-glucose³⁾ (α -Glucosido-6-glucose).

Mol.-Gewicht: 342,26.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{22}O_{11}$.



Die Stellung der Glucosidogruppe am Kohlenstoffatom 6 ist noch unsicher.

Bildung: Entsteht beim Kochen von Glykosylglykosan mit Wasser.

¹⁾ Oscar v. Friedrichs, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **5**, Nr. 4 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 763.

²⁾ Oscar v. Friedrichs, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **5**, Nr. 2 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 761.

³⁾ Amé Pictet u. Pierre Castan, Helv. chim. acta **4**, 319 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 945.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin nicht hydrolysiert.

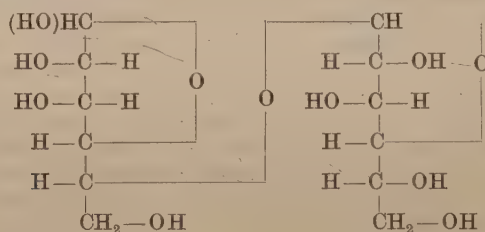
Eigenschaften: Krystallwasserhaltige Krusten. — Schmilzt bei 90°, verliert dann Wasser und schmilzt erneut bei 187°. — Sehr leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Methylalkohol und Alkohol, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D^{20} = +12,02^\circ$ in Wasser bei $c = 2,62$; Eddrehung nach 48 Stunden $+10,51^\circ$. — Schmeckt bitter. Ist von Maltose und Gentiobiose verschieden.

Derivate: Phenylsazon. Schmelzpunkt 173–174°.

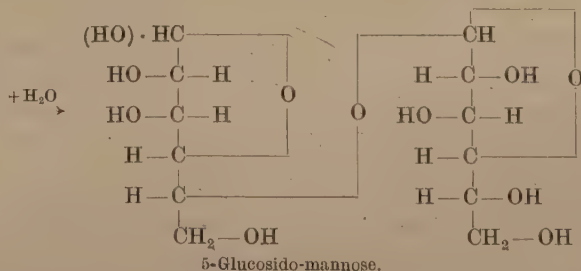
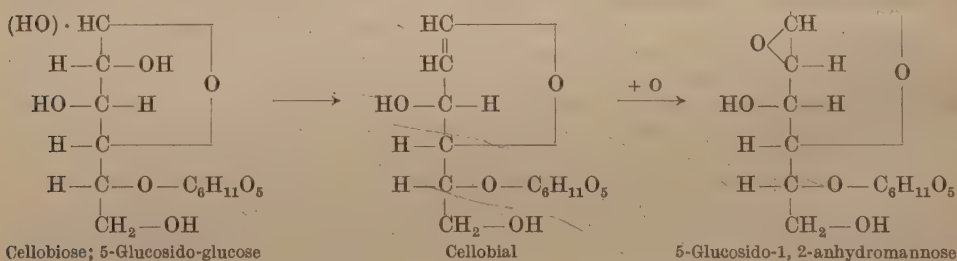
5-Glucosido-mannose¹⁾.

Mol.-Gewicht: 342,26.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{22}O_{11}$.



Darstellung: Sie geschieht durch Oxydation von Cellobial mit Benzopersäure, wobei sich ein Oxyd bildet, das in Berührung mit Wasser in 5-Glucosido-mannose übergeht. — Dabei vollzieht sich folgender Vorgang:



Cellobial wird in etwa der 10fachen Menge Wasser gelöst, etwas über 1 Mol. Benzopersäure in Essigester hinzugefügt und die beiden Schichten durch 2–3stündiges Schütteln auf der Maschine innig miteinander in Berührung gebracht, bis die wässrige Lösung kein Brom mehr addiert. Die letztere enthält die Glucosidomannose in nahezu reinem Zustande. Sie wird unter vermindertem Druck bis zum dünnen Sirup eingeengt, erst mit absolutem Alkohol bis zur beginnenden Trübung, und dann langsam mit Äther versetzt. Die anfangs amorphe Fällung wird bald krystallinisch, und nach mehrtägigem Stehen hat sich das Disaccharid in hübschen, glänzenden vielseitigen Krystallen in einer Ausbeute von 90% der Theorie abgeschieden.

¹⁾ Max Bergmann u. Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1571 [1921].

Physiologische Eigenschaften: Emulsin greift langsam an.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Enthält 1 Mol. Krystallwasser, das beim längeren Erhitzen auf 100° unter 0,1 mm über Phosphorpentoxyd entweicht. Drehung 7 Minuten nach der Auflösung in Wasser:

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+1,50^\circ \cdot 1,6043}{1 \cdot 1,030 \cdot 1,550} = +15,07$$

und bleibt nach 2 Stunden konstant bei +10,65°. — Die mit 1 Mol. Wasser krystallisierte Substanz zeigt 7 Minuten nach der Auflösung in Wasser:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+1,26^\circ \cdot 1,6389}{1 \cdot 1,036 \cdot 0,1610} = +12,37^\circ$$

und erreicht den Endwert nach 2 Stunden mit $[\alpha]_D^{18} = +9,72$. — Das wasserfreie Präparat schmilzt nach geringem Sintern bei 175—176° (korr.). Löst sich spielend in Wasser, schwer in warmem Methyl- und Äthylalkohol, sehr schwer in Methylacetat, kaum in den sonstigen gebräuchlichen Solvenzien. — Sein Geschmack ist ganz schwach süß. Die wässrige Lösung reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung und färbt fuchsin-schweflige Säure ganz allmählich schwach rot. Die Verwandtschaft mit der Cellobiose zeigt sich darin, daß die 5-Glucosidomannose mit Phenylhydrazin und Essigsäure bei 100° mit ausgezeichnete Ausbeute Cellobiosephenylosazon (Schmelzpunkt 198°) liefert. — Gibt nach 2½-stündiger Hydrolyse mit n-Salzsäure bei 100° Mannose und Glucose.

Derivate: **Octaacetylverbindung** $C_{28}H_{38}O_{19}$ (678,44). — Aus dem Disaccharid mit Essigsäureanhydrid und Pyridin. Gleich dem Cellobioseoctaacetat in vieler Beziehung, ist jedoch leichter löslich in Chloroform, Eisessig, Benzol und besonders in warmem Alkohol. Beim Abkühlen dieser Lösung fällt es in langen, spitzen, zu Konglomeraten vereinigten Nadeln aus. — Schmelzpunkt 196—197° (korr.) nach Sinterung bei 194°. — Kaum löslich in Wasser, ebenso in Äther und Petroläther.

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+4,69^\circ \cdot 1,9625}{1 \cdot 1,564 \cdot 0,1741} = +33,16^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Mannobiose¹⁾.

Bildung: Durch 10 monatige Einwirkung von Seminase auf eine Lösung von d-Mannose und nachfolgende Zerstörung der unveränderten Mannose mit Oberhefe wurde eine Lösung erhalten, aus der krystallisierte Produkte nicht isoliert werden konnten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Besitzt ein geringeres Reduktionsvermögen als Mannose, zeigt $[\alpha]_D = \text{etwa } +20^\circ$. Gibt ein in der Wärme lösliches Osazon und nach der Hydrolyse mit Schwefelsäure Glykosazon.

Lactose (Milchzucker) (Bd. II, S. 417; Bd. VIII, S. 221).

Konstitution²⁾. Lactose gibt bei der vollständigen Methylierung Heptamethyl-methyl-lactosid, das bei der Hydrolyse in Tetramethylgalaktose³⁾ und eine Trimethylglucose (2, 3, 6-), deren Konstitution von Denham und Woodhouse⁴⁾ ermittelt wurde, zerfällt. — Die Verteilung der Methylgruppen auf die beiden Hexosen stimmt damit überein, daß die reduzierende Gruppe der Galaktose in der Lactose mit einer Oxygruppe der Glucose verknüpft ist. Da diese

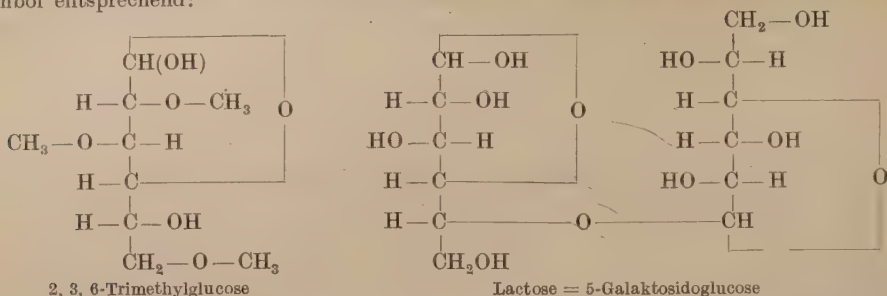
¹⁾ Em. Bourquelot u. H. Hérissé, Journ. de Pharm. et de Chim. [7], **21**, 81 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 701.

²⁾ Walter Norman Haworth u. Grace Cumming Leitch, Journ. of Chem. Soc. **113**, 188 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 515.

³⁾ James Colquhoun Irvine u. Mc. Nicoll, Journ. of Chem. Soc. **97**, 1454 [1916]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 792.

⁴⁾ Denham u. Woodhouse, Journ. of Chem. Soc. **111**, 244 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 80.

Gruppe nicht methyliert sein kann, so ergibt sich die Konstitution der Lactose folgendem Symbol entsprechend:



Vorkommen: Der Gehalt an Milchezucker der Milch zeigte während des Lactationsstadiums bei Kühen nächst dem Aschengehalt die geringsten Schwankungen¹⁾. In der australischen Morgenmilch 4,58—4,99%, in der Abendmilch (4,58—4,99%²⁾).

Ist weit seltener im Harn vorhanden als allgemein angenommen wird. — Die Phenylhydrazinreaktion ist im Harn mit einem Zuckergehalt unter 4‰ unsicher, indem das Glucosazon mit Lactosazon verwechselt werden kann. — Ein Gemisch von Wasser und Aceton eignet sich nicht zur Trennung von Glucosazon und Lactosazon, dagegen ermöglicht es die Löslichkeit des Lactosazons in reinem Wasser³⁾.

In einem Fall, bei dem sich während zweier kurz aufeinanderfolgender Graviditäten bei starker Polydipsie im Harn größere Mengen Milchezucker nachweisen ließen, trat die Lactosurie zum erstenmal im 7. Monat auf, in der zweiten Gravidität schon im 2. Monat; die Menge des ausgeschiedenen Milchezuckers schwankte zwischen 4,5—18,5 g pro l Urin und wurde durch NaHCO₃ erheblich vermindert⁴⁾.

Tabellarische Zusammenstellung von Analysen der Milch von Kaninchen, Katzen, Meerschweinchen, Schweinen, Ziegen, Schafen, Hunden, Pferden und Menschen. Dabei wurde die Lactose nach Folin und Denis bestimmt⁵⁾.

Darstellung: Aus Molke⁶⁾. I. Deutsche Methode: Die frische Molke wird in schwachsaure Lösung im Vakuum bei 60—70° auf $\frac{1}{10}$ ihres Volumens eingedampft, wonach die Lactose auskristallisiert. Die Mutterlauge wird zur Abscheidung der Eiweißstoffe auf 100° erhitzt und dann im Vakuum weiter eingedampft, so eine zweite und dann noch eine dritte Krystallisation erzielt. Ausbeute an roher Lactose etwa 4,7% der Molke (= 85% des Gesamtzuckers).

II. Es wird zuerst das Protein entfernt und dann erst eingedampft. Die auf 75° erwärmte Molke wird mit Essigsäure (0,5 ccm auf 1 l) versetzt und weiter auf 82° erhitzt, filtriert, neutralisiert und im Vakuum bei 65° auf $\frac{1}{10}$ ihres Volumens eingeeengt. Die Mutterlauge von der ersten Krystallisation wird zu weiterer Krystallisation eingedampft. Ausbeute an roher Maltose 4,84% der Molke.

III. Es wird zu $2\frac{1}{2}$ l frischer Molke $\frac{1}{5}$ sauer gewordene zugesetzt und dann auf 80°, in weiteren 10 Minuten auf 93° erhitzt. Das Filtrat wird mit Tonerde gereinigt und weiter bei 60° eingedampft. Dann wird Magnesiumsulfat (2 g) und Aluminiumsulfat (1 g) sowie etwas Tierkohle zugesetzt und 3 Minuten aufgekocht. Nach nochmaligem Eindampfen im Vakuum auf etwa $\frac{1}{12}$ des ursprünglichen Volumens läßt man krystallisieren. Ausbeute 3,2% ziemlich reiner Lactose.

Der rohe Milchezucker wird am besten mit Tierkohle gereinigt. 1 Teil Zucker wird in 5 Teilen Wasser gelöst, mit Tierkohle aufgekocht, dann mit etwas Magnesiumsulfat und Essigsäure nochmals 3 Minuten gekocht. Es wird dann im Vakuum bei 60° eingedampft. 50 g Rohlactose geben 39 g krystallisierte Lactose (98,5% Zuckergehalt). Beim Eindampfen der Molke in Eisenpfannen wird nur sehr wenig Eisen von der Molke aufgenommen⁶⁾.

¹⁾ C. H. Eckles u. Roscoe H. Shaw, U. S. Department of Agricult. Bureau of Animal Industry. Bulletin **155**, 88 Seiten [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 530.

²⁾ A. A. Ramsay, Journ. Soc. Chem. Ind. **32**, 998 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 173.

³⁾ Fernand Farges, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **12**, 188—194 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1099.

⁴⁾ E. Barral u. E. Bonnin, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **84**, 732—734 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1339.

⁵⁾ Otto Folin, W. Denis u. A. S. Minot, Journ. of Biolog. Chem. **37**, 349—352 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 141.

⁶⁾ H. E. Woodman, Journ. of agric. sc. **10**, 1 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 184.

Bei der Herstellung von Lactose aus Molken wird das Lactalbumin durch Zusatz einer Substanz ausgefällt, welche befähigt ist, ein eigentümliches Kolloid in den Molken zu erzeugen. Eine derartige Substanz ist z. B. Natriumthiosulfat. Die Fällung ist vermutlich zurückzuführen auf die Bildung eines negativ elektrischen Kolloides in Gegenwart des Albumins. Die Molken werden vor dem Zusatz des Fällungsmittels zweckmäßig auf 70–80° erwärmt¹⁾.

Die rohe Lactose wird in Wasser gelöst, mit Schwefeldioxyd, einem Sulfit oder einem Hydrosulfit versetzt, auf 80° erwärmt und filtriert²⁾. Verfahren zur Herstellung von reinem Milchzucker aus Molken und Molkenprodukten mit Hilfe der Kalkscheidung, dadurch gekennzeichnet, daß man die Scheidung bei einer 70° nicht übersteigenden Temperatur, hierauf die Saturation des gebildeten Milchzuckerkalkes mit CO₂ allein oder mit SO₂ allein oder mit einem Gemische dieser beiden Gase in einem Gange oder in mehreren Stufen hintereinander vornimmt und nach Trennung und Aussüßung des Saturationsschlammes die blanken, eiweißfreien Filtrate zur Krystallisation eindampft. — Ausbeute 85–90%³⁾. Bei der Herstellung von Milchzucker wird eine vegetabilische, körnige Kohle verwendet, deren Struktur der cellularen Struktur des ursprünglichen vegetabilischen Materials nahekommt⁴⁾.

Nachweis und Bestimmung: Die üblichen Verfahren zur Untersuchung und die Reinheitskriterien⁵⁾.

Nachweis: 400 mg Lactose werden mit 10 ccm 2 proz. Schwefelsäure hydrolysiert. Nach der Neutralisation mit Bariumcarbonat wird das Filtrat zur Sirupdicke eingedampft und mit derselben Menge Wasser und 5 ccm 95 proz. Alkohol versetzt. Man erhitzt mit 400 mg o-Tolylhydrazin $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade. Nach 48 Stunden werden 30 mg d-Galaktose-o-tolylhydrazon, vom Schmelzpunkt 176°, erhalten⁶⁾.

Rubners Reagens ist für die Identifizierung der Lactose nicht geeignet, nachdem die Reaktion durch verschiedene andere Zucker gegeben wird⁷⁾. Für den Nachweis kleinster Milchzuckermengen im Harn gibt Herzberg folgendes Verfahren: 10 ccm nötigenfalls geklärter und enteiweißter Harn werden mit 0,2 g essigsaurem Phenylhydrazin und 0,4 g Natriumacetat 20 Minuten in siedendem Wasserbad gehalten, langsam abgekühlt, die bis zum nächsten Tage erfolgte Abscheidung durch ein kleines Filter filtriert, zweimal mit je 10 ccm kaltem Wasser gewaschen und der Rückstand in 5–10 ccm siedendem Wasser gelöst. 2–5 ccm der Lösung werden mit so viel Oxydationsgemisch (40 ccm 1 proz. Kaliumpermanganatlösung, 100 ccm Wasser, 60 ccm verdünnte Schwefelsäure) versetzt, daß nach dem Erhitzen ein Niederschlag von Manganperoxyd bleibt, nach 5 Minuten wird mit 3 Tropfen gesättigter Oxalsäurelösung entfärbt, mit einer Messerspitze Pepton erwärmt, mit 1 Tropfen 3 proz. Eisenchloridlösung und $\frac{1}{2}$ Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt, $\frac{1}{2}$ Minute im Sieden gehalten. Eine Blaufärbung deutet Milchzucker an (Salkowski)⁸⁾.

Über die Bestimmung der Lactose in der Milch⁹⁾. Welker und Marsh¹⁰⁾ haben den Lactosegehalt von Kuh und Frauenmilch durch Ausfällung des Proteins nach der Kupfer-Alkalimethode bestimmt und die gleichen Resultate bei der Ausfällung des Proteins mit Al(OH)₃ erhalten. Ein Überschuß von Al(OH)₃ ist ohne Einfluß auf das Resultat, die Filtration geht schneller vor sich als bei der Kupfer-Alkalimethode. — Das zur Verwendung kommende Al(OH)₃ wird durch Ausfällung einer 5 proz. Ammoniumalaunlösung mit NH₄OH erhalten. Das gereinigte und durch Zentrifugieren von Wasser getrennte Al(OH)₃ wird mit wenig Wasser zu

¹⁾ J. Tavroges, J. W. Roche u. G. Martin, E. P. 161 887 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 752.

²⁾ J. Tavroges, J. W. Roche u. G. Martin, E. P. 163 937 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 753.

³⁾ Benno Bleyer, D.R.P. 341 787, Kl. 89i v. 20. Mai 1919, ausgeg. 8. Okt. 1921; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1331.

⁴⁾ Russel William Mumford, Amerikanisches Patent 1 366 822 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 609.

⁵⁾ Carl Pfanstiehl u. Robert S. Black, Journ. of industr. a. engin. chem. **13**, 685–687 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1030.

⁶⁾ A. W. van der Haar, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**, 251–253 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 917.

⁷⁾ Harold Rogerson, Biochem. Journ. **9**, 245–252 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1271.

⁸⁾ Kurt Herzberg, Biochem. Zeitschr. **119**, 81–92 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 773.

⁹⁾ E. Hildt, Ann. chim. analyt. appl. [II] **1**, 309–311 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 434; Chem. Centralbl. **1920**, II, 343.

¹⁰⁾ William H. Welker u. Howard L. Marsh, Journ. of Amer. Chem. Soc. **35**, 823–824 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 789.

einer dünneren Gallerte angerieben und 200 cem derselben zu 25 cem (Kuhmilch) bzw. 15 cem (Frauenmilch) in einem $\frac{1}{2}$ l-Kolben gegeben. Nach tüchtigem Umschütteln wird auf 500 cem verdünnt und durch ein trockenes Filter filtriert. 100 cem Filtrat werden mit 50 cem Fehling-scher Lösung versetzt und der Lactosegehalt bestimmt¹⁾.

Verwendung der Kupferjodidmethode²⁾³⁾.

Lactose wirkt auf die Stanley-Benedictsche Lösung nicht einmal nach 24 Stunden ein. Daher ist der Nachweis von Fructose neben Lactose sehr leicht möglich. Mit dem Reagens von Pieraerts kann noch $2\frac{1}{2}\%$ Fructose neben Lactose nachgewiesen werden. Das Hinkel-Shermannsche Reagens oxydiert Lactose nicht. Eine neutrale, mit Natriumacetat versetzte Silbernitratlösung oxydiert Lactose nicht. Nylanders Reagens verhält sich wie bei Glucose, Fructose. $\text{HgO} + \frac{1}{2}\text{n-KJ}$ oxydiert Lactose bei 70° in 3 Minuten. Eine neutrale NH_4 -Molybdatlösung gibt nach 3 Stunden (3 proz. Lösung) eine sehr schwache Färbung, NH_4 -Molybdat + HNO_3 keine Veränderung. Lactose gibt sogar nach $1\frac{1}{2}$ Stunden nach Mulliken kein Osazon⁴⁾.

Wenn ein Teil des Zuckers hydrolysiert ist, so wird die Bestimmung der Lactose mittels alkalischer Kupfersulfatlösung fehlerhaft. Bei vollkommener Hydrolyse⁵⁾, dies geht sehr glatt mit den Sulfosäuren von Twitchell und Petrof, kann aus dem Titer der Kupferlösung gegen hydrolysierte Lactose und gegen Invertzucker der ursprüngliche Lactosegehalt ermittelt werden. Beim Erhitzen von reiner 0,5 proz. Lactoselösung mit 1% Sulfosäure auf 100° ist die Hydrolyse nach $3\frac{1}{2}$ —4 Stunden beendet.

10 cem Kupferlösung entsprechen 0,0708 g wasserhaltiger Lactose, 0,0506 g hydrolysierter Lactose, 0,0495 g Invertzucker⁶⁾.

Eine mit Kupfersulfat und Natronlauge versetzte filtrierte Probe wird mit alkalischem Permanganat gekocht, angesäuert, mit Oxalsäure versetzt und die Oxalsäure zurücktitriert⁷⁾.

Man löst 20 g neutrales Cu-Acetat des Handels in 300 cem Wasser, gibt 7,5 cem Eisessig hinzu und filtriert. In ein Gefäß von etwa 150 cem gibt man 5 cem der Zuckerlösung und 15 cem Barfoedsche Lösung, erhält 3 Minuten im Kochen, filtriert sofort, ohne das Cu_2O auf das Filter zu bringen, löst das Cu_2O mit eingestellter Ferrisulfatlösung nach Bertrand, gibt die Lösung durch das Filter und titriert das gebildete Ferrosulfat mit KMnO_4 zurück. Die Lösung des Cu-Acetats wird durch die vorhandenen Monosen zersetzt. Die Menge der Maltose und Lactose erhält man aus dem Unterschiede zwischen dem mittels Fehlingscher Lösung bestimmten und als Glucose ausgedrückten Gesamtzuckergehalte und dem Gehalte an Monosen. Das Verfahren wird zur Untersuchung der Milch angewendet⁸⁾.

Lactose⁹⁾ gibt beim Erhitzen mit einer wässrigen Lösung von Pikrinsäure und Alkali (Na_2CO_3) eine Rotfärbung, deren Tiefe innerhalb weiter Grenzen der Konzentration proportional ist, so daß sie sich zur Grundlage der colorimetrischen Bestimmung eignet. Das Verfahren ist ähnlich demjenigen von Lewis und Benedict¹⁰⁾ zur Bestimmung des Blutzuckers.

Die Bestimmung des Milchezuckers und der Eiweißstoffe in konservierter Milch und nach Zusatz von Kaliumbichromat erhitzter Milch. Porcher und Bonis¹¹⁾ wiesen schon früher auf die Zersetzung und den Abbau von Eiweißstoffen in nach Zusatz von Kaliumbichromat erhitzter Milch hin.

¹⁾ William H. Welker u. Howard L. Marsh, Journ. of Amer. Chem. Soc. **35**, 823—824 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 789.

²⁾ Sidney W. Cole, Biochem. Journ. **8**, 134—142 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1005.

³⁾ A. W. Peters, Journ. of Amer. Chem. Soc. **34**, 928 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 987.

⁴⁾ J. M. Kolthoff, Chem. Weekblad **13**, 887—895 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 694.

⁵⁾ Ost, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3010 [1890]; Chem. Centralbl. **1890**, II, 1034.

⁶⁾ E. Hildt, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **167**, 756—759 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 434.

⁷⁾ F. F. Adriano, Philippine Journ. of Science, 16. Aug.; Chem. News **122**, 157 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 366.

⁸⁾ L. Le Grand, Ann. chim. analyt. appl. [2] **3**, 240—244 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1364.

⁹⁾ August S. P. Pacini u. Dorothy Wright Russell, Journ. of Biolog. Chem. **34**, 505—507 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 279.

¹⁰⁾ Lewis u. Benedict, Journ. of Biolog. Chem. **20**, 61 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 1344.

¹¹⁾ Porcher u. A. Bonis, Ann. des Falsif. **11**, 295 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 422. — Pierre Defrance, Ann. des Falsif. **12**, 78—79 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 465.

Die Lactose in der Milch kann ohne vorherige Entfernung¹⁾ von Milch oder Fett, in unverdünnter Flüssigkeit mit der Titrimethode von Folin und Mc Ellroy²⁾ bestimmt werden.

Genügend genau ist auch die colorimetrische Methode von Dehn und Hartmann³⁾.

In einen Meßkolben von 100 cem kommt zur Hälfte gesättigte Pikrinsäurelösung, dazu 2 cem Milch, dann bis zur Marke gesättigte Pikrinsäurelösung. Nach dem Schütteln wird filtriert. 5 cem des Filtrats werden mit 15 cem Pikrinsäurelösung und 3 cem 20proz. Natriumcarbonatlösung 15 Minuten im Wasserbade erwärmt. Man verdünnt auf 100 cem nach dem Abkühlen. Als Vergleichsflüssigkeit dient eine Lactoselösung in gesättigter Pikrinsäurelösung, sie soll bei Kuhmilchuntersuchungen 5 mg Lactose in 20 cem, bei Frauenmilch 7 mg in 20 cem enthalten. Diese Vergleichslösungen werden zu 20 cem mit 3 cem Na₂CO₃-Lösung gleichzeitig mit dem Milchfiltrat erhitzt und wie diese behandelt.

Zur Bestimmung von Milchzucker in Milch mischt man 10 cem Milch mit 10 cem einer Lösung von 20 g Essigsäure und 10 g Pikrinsäure in 1000 cem Wasser, filtriert 10 cem, neutralisiert mit Natrionlauge, füllt auf 40 cem auf, erhitzt 10 cem der Lösung, die 46 g Kaliumferri-cyanid und 46 g Kalilauge im Liter enthält, zum Sieden, und läßt die Zuckerlösung aus einer Bürette bis zur Entfärbung zufließen. 10 cem entsprechen 0,0676 g Milchzucker⁴⁾.

Die Bestimmung auf polarimetrischem Wege in der Milch hat Feder⁵⁾ ausgearbeitet. Bestimmung in kondensierter Milch⁶⁾: Es wird polarisiert, nach der Inversion wieder polari-siert, wobei die Werte a_1 und a_2 ermittelt werden.

$$\text{Lactose} = \frac{0,425 a_1 - 1,33 a_2}{1 \cdot 8445}$$

Die Bestimmung des Milchzuckers in nach Zusatz von Natriumbicarbonat erhitzter Milch. Die beim Sterilisieren von Milch nach Zusatz von Natriumcarbonat, in steigendem Maße mit der Menge des Bicarbonatzusatzes und der Dauer der Erwärmung, auftretende Braunfärbung ist auf eine Caramelisierung des Milchzuckers unter Bildung nicht krystallisierbarer linksdrehender Verbindungen zurückzuführen. Infolgedessen ergibt in solchen Fällen die polarimetrische Bestimmung des Milchzuckers beträchtlich niedrigere Werte als die gewichtsanalytische Methode⁷⁾.

Ein Verfahren zur Bestimmung der Lactose in Gemischen nur mit Saccharose und Invert-zucker wird von Großfeld beschrieben. Die Substanz wird mit Salzsäure invertiert, fällt dann mit Phosphorwolframsäure und polarisiert. Der Zuckergehalt wird nach Allihn bestimmt; so erhält man die scheinbare Drehung des Invertzuckers, daraus aus einer Tabelle die Zusammensetzung und den Lactosegehalt⁸⁾.

Verfahren zur raschen annähernden Bestimmung, das auf der beim Erwärmen von Milch-zucker mit NH₃ eintretenden gelben bis roten Färbung beruht⁹⁾.

Das Verfahren von Willstätter und Schudel¹⁰⁾ ist nicht nur für Glucose, sondern auch für Lactose brauchbar gefunden¹¹⁾. Es ist wesentlich, die Reagenzien in der Reihenfolge Zucker, Jod, Alkali zu vermischen. 3–5 Minuten genügen, um die Reaktion zu vollenden.

1) Otto Folin u. W. Denis, Journ. of Biolog. Chem. **33**, 521–524 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 107.

2) Folin u. Mc Ellroy, Journ. of Biolog. Chem. **33**, 513 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 7.

3) Dehn u. Hartmann, Journ. of Amer. Chem. Soc. **36**, 404 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1305.

4) Al. Jonescu u. V. Vângolici, Buletinul Societ. de chim. din Romania **2**, 38 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 536.

5) E. Feder, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **28**, 20 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 806.

6) Pietro Chiarina, Giorn. Farm. Chim. **65**, 401–404 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 494.

7) Ch. Porcher u. A. Bonis, Ann. des Falsif. **11**, 295–299 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 422.

8) J. Großfeld, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **35**, 249–256 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 406.

9) Reginald Miller, Amer. Journ. of pharm. **89**, 154–155 [1917]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 155.

10) Willstätter u. Schudel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 780 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 407.

11) Julian Levett Baker u. H. F. Everard Hulton, Biochem. Journ. **14**, 754–756 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 536.

Die Bestimmung der Lactose in veränderter Milch wird in folgender Weise bewerkstelligt: 10 ccm Milch versetzt man in einem 100 ccm Meßkolben mit 3 ccm 5 proz. Natriummetaphosphatlösung, 60—70 ccm Wasser, 1 ccm n-Schwefelsäure und 20 ccm einer Lösung, die in 1 l 180 g benzol- oder phenolsulfosaures Natrium und 49 g Schwefelsäure enthält, füllt auf und erhitzt 50 ccm des Filtrates 6 Stunden auf 98—100°. Sind zur Entfärbung von 10 ccm Kupferlösung vor der Hydrolyse n , nach der Hydrolyse n' ccm Milchserum erforderlich, so enthalten 100 ccm desselben $18,11 \frac{n-n'}{nn'}$ g wasserhaltigen Milchzucker und $\frac{18,11}{n} - \frac{18,11}{n'}$ g invertierten Milchzucker¹⁾.

Lactosebestimmung in der Milch mit Hilfe einer colorimetrischen Methode²⁾.

Die Bestimmung der Lactose in Gegenwart von Glucose, Galactose oder Invertzucker (z. B. in Milch) wird folgenderweise durchgeführt: Man verwendet zweckmäßig 0,5 ccm der alkali- und erdalkalifreien Zuckerlösung, mit nicht mehr als 0,1 g Zucker, mit 20 ccm einer Mischung von 200 ccm einer Lösung von 1 Teil Kupferacetat in 15 Teilen Wasser (Barfoedsche Lösung) und von 5 ccm 38 proz. Essigsäure 3 Minuten im Kochen und titriert das ausgeschiedene Cuproxyd mit Ferrosulfat- und Kaliumpermanganatlösung. Aus dem gewonnenen Wert wird in Verbindung mit der nach Fehling erhaltenen Summe von Monosen und Lactose die vorhandene Lactose berechnet³⁾.

Bestimmung von Milchzucker in Milchsokolade⁴⁾.

Bestimmung der Glucose in Gegenwart von Lactose. Der Harn wird durch Bleiacetat gereinigt. Man bestimmt das Reduktionsvermögen in gleichen Mengen einmal direkt, das andere Mal nach Spaltung der Lactose mittels des von Hildt⁵⁾ angegebenen Verfahrens. Wenn n und n' die Zahlen von Kubikzentimetern der Harnverdünnungen sind, die vor und nach der Inversion zur Entfärbung von je 10 ccm Fehlingscher Lösung nötig waren, so ergibt sich der Gehalt in 100 ccm der Verdünnung für Lactose zu $\frac{3,55}{n'} - \frac{3,55}{n}$, für Glucose zu $\frac{1,458}{n'} + \frac{3,34}{n}$ ⁶⁾.

Das Verfahren zur Bestimmung der Lactose in Gegenwart anderer reduzierender Zucker⁷⁾ ist auch bei Gegenwart von Alkalien anwendbar, wenn die Konzentration der Alkalien durch entsprechendes Verdünnen unter 0,1% gekocht wird; die Bildung basischer Salze bleibt dann aus. Die mit Bichromat konservierte Milch wird zweckmäßig erst mit saurem Hg-Sulfat behandelt, dessen Überschuß durch Ba(OH)₂ und CO₂ beseitigt wird⁸⁾.

Physiologische Eigenschaften: Lactose wird von *Micrococcus spumaeformis* nicht assimiliert⁹⁾. — Identifizierung von Typhuskeimen in Agar mit Blei und Milchzucker¹⁰⁾. Über die Vermehrung von *Bacillus Delbrücki* auf lactosehaltigen Nährlösungen hat Bj. Palm Versuche angestellt¹¹⁾. Durch Vorbehandlung mit Lactose wird die Inversionsfähigkeit von *Bacillus Delbrücki* gegenüber Rohrzucker um über 100° gesteigert¹²⁾. Unwirksamer Stoff bezüglich der Bildung von Harnstoff spaltendem Ferment durch Bakterien¹³⁾.

Salzhaltige Milchzuckergelatine als Nährboden eignet sich ausgezeichnet zu einer leichten und eleganten Diagnose der Colibacillen und ihrer Unterscheidung von anderen Bakterien¹⁴⁾.

¹⁾ E. Hildt, Bull. de la soc. chim. de France [4] **25**, 617—621 [1919]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 569; **1919**, II, 434; **1920**, IV, 228.

²⁾ R. G. Owen u. Roth Gregg, Journ. of laborat. a. clin. med. **6**, 220; Ref.: Ber. ges. Physiol. **7**, 139 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 202.

³⁾ Louis Le Grand, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **38**, 355—389 [1921]; Ann. des Falsif. **14**, 132—136 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 820.

⁴⁾ Th. v. Fellenberg, Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hygiene **6**, 45—52 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 438.

⁵⁾ E. Hildt, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **167**, 756 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 434.

⁶⁾ E. Hildt, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **82**, 1241—1243 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 320.

⁷⁾ L. Le Grand, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **38**, 355 [1921].

⁸⁾ L. Le Grand, Ann. des Falsif. **14**, 268—269 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, II, 39.

⁹⁾ Henri Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **160**, 151—152 [1915].

¹⁰⁾ L. Tribondeau, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 524 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 328.

¹¹⁾ Bj. Palm, Biochem. Zeitschr. **67**, 209—220 [1914].

¹²⁾ Hans Euler u. Harald Cramer, Biochem. Zeitschr. **67**, 203—208 [1914].

¹³⁾ Martin Jacoby, Biochem. Zeitschr. **79**, 35—50 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 793.

¹⁴⁾ H. Kufferath, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **85**, 16—18 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 939.

Wird von *Oospora cycloidea*, *O. lactis* var. *craterica* und *O. radiata* gut assimiliert¹⁾. Wird von *Oidium lactis* nicht angegriffen, nicht assimiliert²⁾. Bei der Einwirkung von Citromycesarten auf Äthylalkohol und auf Milhzucker konnte eine Bildung von Citronensäure aus diesen Verbindungen nicht festgestellt werden³⁾. *Sterigmatocystis nigra*, welche direkt in eine Raulinsche Lösung, in welcher der Rohrzucker durch Lactose ersetzt worden ist, eingesät wird, entwickelt sich nur sehr wenig. Wird der Pilz jedoch zuerst in gewöhnlicher Raulinscher Nährlösung kultiviert und dann auf die lactosehaltige Lösung übertragen, so verbraucht er die Lactose und nimmt an Gewicht zu. Die Lactase ist endocellulär⁴⁾. Der Aufbau der durch die Schimmelpilze (*Aspergillus*- und *Penicillium*arten) in geeigneten Nährlösungen (sterilisierte Zuckerlösungen mit NH_4 -Salzen der Mineralsäuren, 0,2% MgSO_4 und K_2HPO_4) gebildeten Pilzstärke erfolgte bisher aus Milhzucker nicht⁵⁾.

Wird durch dialysierte Hefe-Invertaselösung nicht angegriffen⁶⁾. Hat keine Affinität zur Invertase, hat auch auf die Zerfallsgeschwindigkeit der Saccharose-Invertaseverbindung keinen Einfluß; die Invertasewirkung wird durch sie demnach nicht gehemmt⁷⁾. Milhzuckerzusatz in höheren Prozenten zu verschiedenen starken Milhmischungen läßt die an sich kompakte Gerinnung einer Kuhmilch-Wassermischung bedeutend lockerer und feinflockiger werden, doch nie so ausgesprochen wie die Polysaccharide (Hafererschleim- und Hafermehlmischungen)⁸⁾. Wird von den beiden Ricinuslipasen (Jalandersche und Falk-Nelsonsche) nicht angegriffen. Wird von den Phasinen der weißen, schwarzen und grünen Sojabohnen, von den Samenphasinen von *Phaseolus Mungo* und *Phaseolus max*, durch das Enzym der *Sphenostylis stenocarpa*, der Erderbse, der Erdnuß, durch den Samenauszug von *Datura Stramonium* nicht gespalten⁹⁾.

Bei der Einwirkung des Emulsins auf Lactose in 85proz. Lösung von Alkohol nimmt die Menge des reduzierenden Zuckers dauernd bis etwa auf die Hälfte ab, die Drehung nimmt in den ersten Tagen stark ab, dann wieder etwas zu und wieder ab. Aus dem eingedampften Reaktionsgemisch wurde durch Aufnahme mit siedendem Äther eine in farblosen Prismen krystallisierende Substanz erhalten, $[\alpha]_D = -5,9^\circ$, deren wässrige Lösung Fehlingsche Lösung nicht reduziert und die als Äthylgalaktosid β angesprochen wird. Weiterhin wurde Galaktose gewonnen. Die Bildung des Äthylgalaktosids β zeigt, daß die Lactase des Emulsins in 85proz. alkoholischer Lösung den Milhzucker zu spalten vermag¹⁰⁾.

Eine (Reduktion) Entfärbung des Methylenblaus durch das Ferment des ausgewaschenen Pferdefleisches findet nicht statt in Gegenwart von Lactose statt Bernsteinsäure¹¹⁾. Das Reduktionsvermögen nimmt beim Stehen von Milchdrüsenextrakt zu, wobei d-Glucose entsteht; diese kann durch eine Glucofructokinase in Fructose verwandelt werden, aus der durch Stereokinase Galaktose entsteht, und mit noch vorhandener oder aus d-Fructose zurückgebildeter d-Glucose durch Wirkung einer Galaktosidoglucose sich zu Milhzucker vereinigen kann. — Die Entstehung des Milzhuckers wird folgendermaßen vorgestellt: Der mit dem Blutstrom zugeführte Traubenzucker wird nicht weiter verarbeitet, sondern zunächst in eine unbekannte Zwischensubstanz übergeführt. Sie speichert die d-Glucose, zerfällt aber unter dem Einflusse eines bisher unbekannten fermentativen Vorganges unter Bildung von d-Glucose. Auf diese

¹⁾ W. Bobilioff-Preiber, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt. **46**, 390—426 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1052.

²⁾ Beijerinck, Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**, 1089—1097 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 761.

³⁾ C. Wehmer, Chem.-Ztg. **37**, 1393—1394 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 51.

⁴⁾ H. Bierry u. F. Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **157**, 246—247 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1160.

⁵⁾ Friedrich Boas, Biochem. Zeitschr. **78**, 308—312 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 523.

⁶⁾ C. S. Hudson, Bull. de l'Assoc. des Chin. de Sucr. et Dist. **32**, 207—212 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1149.

⁷⁾ L. Michaelis u. H. Pechstein, Biochem. Zeitschr. **60**, 79—90 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1198.

⁸⁾ Erich Aschenheim u. Georg Stern, Berl. klin. Wochenschr. **57**, 156—157 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 501.

⁹⁾ Ivan L. Wakulenko, Landwirtsch. Versuchsstation **82**, 313—391 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1959.

¹⁰⁾ Marc Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **173**, 501—504 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 49.

¹¹⁾ Thorsten Thunberg, Skand. Arch. f. Physiol. **35**, 163—195 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 784—786.

wirkt eine Stereokinase, die d-Glucose in d-Fructose überführt, und eine weitere, die d-Galaktose bildet usw.¹⁾

Erleidet unter der Einwirkung von Leukocyten nicht die gleiche Umwandlung, wie Glucose, liefert keine Milchsäure²⁾. Bleibt bei der Einwirkung von Nierengewebe vom Kaninchen unverändert³⁾. Wird Lactose Hunden injiziert, so enthält das entstehende Immunsrum auch Invertin neben vermehrter Amylase, wandelt Glucose in Fructose um und führt diese in das Disaccharid über⁴⁾. Rohruckerimmunsrum spaltet auch Milchzucker; die entstehende Glucose wird weiter in Fructose umgewandelt⁴⁾. Blutserum, das nach parenteraler Zufuhr von Rohrucker gewonnen wurde, spaltet nicht nur diesen, sondern umwandelt auch seine Spaltungsprodukte weiter; es bildet aus Glucose Fructose und aus Fructose Milchzucker⁵⁾.

Etwas Sicheres über die Bedingungen, unter denen das Blutserum nach der intravenösen Zuckereinspritzung die Fähigkeit erhält, Rohrucker zu spalten und Milchzucker zu bilden, läßt sich nicht sagen⁶⁾. Das Auftreten von Invertin im Blute konnte nicht immer beobachtet werden. Die Bildung von Milchzucker wurde bei Hunden, denen intravenös Rohrucker injiziert wurde, nicht gefunden. In dem Rohrucker Serum sind Fermente (sog. „Stereokinasen“) vorhanden, die die Bildung von d-Galaktose und Lactose aus Rohrucker, d-Glucose und d-Fructose bewirken. Zur Charakteristik der entstehenden Produkte erwies sich die Prüfung der Löslichkeit und Krystallform der Phenylsazone als wichtiges Hilfsmittel. Lactosazon bildet beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser Kugeln, die aus langen, feinen gebogenen Nadeln bestehen. Besondere Formen treten bei Gemischen von Lactose und Galaktose auf. Letztere wurde als Zwischenprodukt bei der Bildung von Lactose durch das Serum nachgewiesen. Außer der Stereokinase muß in dem Rohrucker Serum noch ein Ferment vorhanden sein, das d-Galaktose und d-Glucose zur Lactose kuppelt und das als „Galaktosidglucose“ oder „Lactese“ zu bezeichnen ist.

In den Fällen, wo nach der intravenösen Rohrucker einspritzung Invertin und Stereokinasen im Blute erscheinen, werden im Harn neben Rohrucker und Fructose Galaktose und Lactose nachgewiesen.

Bei einem Hunde erfolgte nach der Exstirpation des Pankreas und nachfolgender Injektion eines aktiven Rohrucker Serums die Umwandlung von Glucose in Milchzucker. Die Hunde, deren Serum keine Stereokinasen enthielt, schieden nach parenteraler Zufuhr von Rohrucker unter der Einwirkung von Phlorrhizin keinen Milchzucker aus⁶⁾.

Wird durch das isolierte Herbivorenherz (Kaninchen) gespalten und ein Teil der von der Spaltung resultierenden Glucose verbraucht. — Das isolierte Carnivorenherz (Katze) vermag Lactose nicht zu spalten⁷⁾. Nach Anlegung der Eckschen Fistel an Hunde ist die Verwertung der Lactose bei Gaben in wässriger Lösung und auf nüchternen Magen bis 42% herabgesetzt. Die Leber hat aber für die Verwertung dieser Zuckerart eine Sonderstellung, da sie die Umprägung in Glykogen in höherem Maße besitzt als andere Gewebe. Der Blutzuckergehalt der Eckhunde bei alimentärer Lactosurie ist erhöht⁸⁾. Hunden intraperitoneal verabreichte Lactose wurde nicht ausgenutzt, sondern unverändert wieder ausgeschieden⁹⁾. Ein Extrakt aus bluthaltiger Leber eines unter dem Einfluß parenteraler Rohrucker einspritzungen gestorbenen Kaninchens erzeugte aus löslicher Stärke neben Porphyrodextrin und Achroodextrin hauptsächlich Milchzucker; kleine Mengen Traubenzucker und Maltose schienen ebenfalls vorhanden zu sein¹⁰⁾.

Junge Ratten entwickelten sich bei der Ernährung mit Gemischen verschiedener Substanzen, auch wenn diese sämtlich mit Alkohol ausgezogen waren, und „proteinfreier Milch“ gut, nicht

¹⁾ F. Röhmann, Biochem. Zeitschr. **93**, 237—252 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 671.

²⁾ P. A. Levene u. G. H. Meyer, Annales de l'Inst Pasteur **30**, 155—159 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 151.

³⁾ P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biolog. Chem. **18**, 469—475 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1156.

⁴⁾ T. Kumagai, Biochem. Zeitschr. **57**, 380—413 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 161—162.

⁵⁾ F. Röhmann u. T. Kumagai, Biochem. Zeitschr. **61**, 464—468 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2061.

⁶⁾ F. Röhmann, Biochem. Zeitschr. **72**, 26—100 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 256—258.

⁷⁾ M. Camis, Arch. di Farmacol. sperim. **15**, 481—496 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1066.

⁸⁾ Ludwig Draudt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **72**, 457—474 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1158.

⁹⁾ Albert G. Hogan, Journ. of Biolog. Chem. **18**, 485—496 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1168.

¹⁰⁾ F. Röhmann, Biochem. Zeitschr. **84**, 399—401 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 456.

aber wenn auch die „proteinfreie Milch“ zuvor mit Alkohol ausgezogen war. Lactose an Stelle von Milch verbesserte die Wachstumsbedingungen. Je öfter mit Alkohol gereinigt, um so mehr verlor sie diese Wirkung. Das Handelsprodukt muß also wirksame Mengen eines das Wachstum fördernden Bestandteiles enthalten¹⁾. Verhindert den Ausbruch von Skorbut bei Ernährung mit Hafer und Milch; der bei einer solchen Ernährung ausgebrochene Skorbut wird durch Lactose geheilt²⁾.

Die bei der Schlayerschen Funktionsprüfung der Nieren mittels intravenöser Einverleibung von Milchzucker häufig beobachteten heftigen Reaktionen sind auf pilzliche Verunreinigungen des Milchzuckers zurückzuführen. Einwandfreie Präparate werden reaktionslos vertragen. (Hergestellt unter dem Namen Renovasculin von der chemischen Fabrik Güstrow)³⁾. Milchzuckerinjektionen sind für die Beurteilung der Nierenfunktion klinisch brauchbar. Spezifische Bedeutung für die Erkenntnis rein vasculärer Erkrankungen besitzen sie nicht; es ist aber möglich, durch sie die beginnende Insuffizienz bei Nierenkrankheiten nachzuweisen⁴⁾. Kann im Stoffwechsel nervöser Zentralorgane (isolierte Froschrückenmarke) verwertet werden. Im Ruhestoffwechsel kann Milchzucker bedeutend weniger verwertet werden als Galaktose, Fruchtzucker und Traubenzucker. Im Reizstoffwechsel wird in größerem Umfange verwertet als Fruchtzucker, in kleinerem als Galaktose und Traubenzucker⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löslichkeit bei 20—25° in 100 g Wasser 19,54 g, in 100 g 50° Pyridin 1,98 g, in 100 g reinem Pyridin 2,18 g⁶⁾. Die Löslichkeit, bezogen auf wasserfreien Milchzucker, beträgt (kg Zucker auf 1 kg Wasser) bei etwa 21,5° = 0,20; bei 28° = 0,24; bei 38° = 0,307; bei 48° = 0,421; bei 57° = 0,56; bei 65° = 0,77⁷⁾. Die Löslichkeitskurve der Lactose zwischen 89—200° wurde bestimmt, ausgehend sowohl von der β - wie auch von der α -Modifikation. Ein Knickpunkt der Löslichkeitskurve liegt bei 93,5°. Aus dem Umstande, daß die α -Lactose oberhalb 93,5° in β -Lactose übergeht, und aus den zum ersten Male bestimmten Schmelzpunkten für α -Lactose (Schmelzp. = 222,8) und β -Lactose (Schmelzp. = 252,2) folgt, daß jene oberhalb 93,5° metastabil ist. Beim Entwässern des gewöhnlichen Milchzuckers in festem Zustande und bei verschiedenen Temperaturen entsteht das Hydrat der α -Modifikation, das bei 93,5° und unter dem Drucke einer Atmosphäre in die β -Lactose übergeht⁸⁾. Das Bestehen eines Knickpunktes bei 93,5° wird bestätigt⁹⁾.

Spezif. Drehung in Wasser ¹⁰⁾ :	α -Form +90,0	Gleichgewicht +55,3	β -Form +35	Molekulare Dreh.-Differenz berechnet +18800).
---	-------------------------	------------------------	----------------------	---

Das Drehungsvermögen wird durch Zugabe von Ammonmolybdat nicht geändert¹¹⁾.

Eine mit Bichromat konservierte Milchprobe hatte nach 2 Monaten eine graublaue Färbung angenommen und gab gegenüber einer noch gelben Vergleichsprobe unmögliche Analysenwerte. Der Gehalt an Säure, berechnet als Milchsäure, war von 4,8 g auf 6,3 g gestiegen. Die Säure kann entstanden sein durch Oxydation von Lactose. Dagegen spricht die Tatsache, daß der Extraktgehalt entgegen der Theorie gestiegen war. Die nähere Untersuchung ergab eine energische Oxydation unter Bildung von Oxalsäure, wodurch selbstverständlich die Säure und der Extrakt erhöht werden¹²⁾.

¹⁾ Jack Cecil Drummond, Biochem. Journ. **10**, 89—102 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1176.

²⁾ W. Pitz, Journ. of Biolog. Chem. **23**, 471—482 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 42.

³⁾ W. Wechselmann, Berl. klin. Wochenschr. **53**, 84—85 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 568.

⁴⁾ C. Moewes, Deutsche med. Wochenschr. **44**, 627—628 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 212.

⁵⁾ Elsa Hirschberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 248—254 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 293.

⁶⁾ William M. Dehn, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1399—1404 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 49.

⁷⁾ E. Saillard, Chimie et Industrie **2**, 1035—1036 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 457.

⁸⁾ J. Gillis, Rec. trav. chim. Pays-Bas [4] **39**, 88 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 890.

⁹⁾ J. Gillis, Rec. trav. chim. Pays-Bas [4] **39**, 677—678 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1501.

¹⁰⁾ C. S. Hudson u. E. Yanovsky, Journ. Americ. Chem. Soc. **39**, 1013—1038; Chem. Centralbl. **1917**, II, 601.

¹¹⁾ G. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **172**, 1363 [1921]; Chem Centralbl. **1921**, III, 821.

¹²⁾ Marchadier u. Goujon, Annal. Chim. analyt. Appl. II, **1**, 288—290 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 1013.

Lactose bildet zuerst Lactosecarbonsäure mit KCN und $\text{Ba}(\text{CN})_2$ -Lösungen, also bindet nur 1 Mol. Cyanid, nachher aber auch das zweite, aber viel langsamer, was auf weitere Zersetzung auf Glucoheptonsäure und Galaktose hinweist, welche letztere in Galaktosecarbonsäure überführt wird¹⁾.

Lactose bildet kein o-Tolyhydrazon; van der Haar sieht darin eine Bestätigung der E. Fischerschen Lactoseformel, in welcher die Carbonylgruppe der Galaktosemoleküle fixiert ist²⁾.

Gärung: Lactose wird durch *Mikrococcus spumaeformis* vergoren³⁾. *Drusenstreptococcus* spaltet Lactose nicht⁴⁾. Lactose wird von *Bacterium coli* wahrscheinlich direkt und nicht nach vorhergegangener Hydrolyse vergoren⁵⁾. Aus einer Stuhlprobe wurden zwei Stämme von *Paratyphus bacillus* isoliert, der eine bildete aus Traubenzucker Gas, der andere nicht. Bei Überimpfung auf Blauplatten wurde jeder der beiden Stämme in je eine gasbildende und gaslose Unterkultur gespalten; dabei wuchs die gaslose aus dem gasbildenden Ausgangsstamm auf Conradi-Drigalskischem Agar rot, also bildete aus Milchzucker Säure. Nach Fortzüchtung wurden sämtliche Stämme blau⁶⁾.

Über die hemmende Wirkung der *Paratyphus bacillen* auf die durch *Colibacillen* hervorgerufene Milchzucker gärung, siehe Smith⁷⁾. *Bact. Gayoni* und *Bact. intermedium* vergären schwach, *Bact. manni topoeum* und *Bact. gracile* gar nicht den Milchzucker⁸⁾. Bildung von Säuren durch *Bacillus phenologenes* in Peptonwasser mit Lactose usw.⁹⁾. Das bulgarische Ferment invertiert Milchzucker und zersetzt die beiden Spaltungsprodukte Glucose und Galaktose zu Milchsäure neben Spuren Bernstein-, Essig- und Ameisensäure. Die Schnelligkeit der Zersetzung wurde mit Milchzuckerlösungen in Ringerscher Lösung nach Zusatz von 1% Pepton und Bakterienkulturen untersucht¹⁰⁾. Durch den neuen atypischen Dysenteriebacillus von d'Hérelle wird Lactose nicht vergoren¹¹⁾. Wird von *Bacillus sporogenes* nicht angegriffen¹²⁾. Wird durch *Bacillus prodigiosus* bei der Bildung und Vergärung der Ameisensäure nicht angegriffen¹³⁾. Wird nur durch einen Teil der untersuchten 5 Stämme der aus Goudakäsen isolierten Mikroorganismen angegriffen¹⁴⁾. Aus Stuhlproben bei einer akuten Gastroenteritis-epidemie isolierte Stämme von *Proteus vulgaris* griffen Lactose nicht an¹⁵⁾. Von den 4 Stämmen des *Bacillus melolonthae* reagieren in Peptonwasser mit Lactose A, B und C negativ (—), D positiv (+)¹⁶⁾. *Bacillus lactis fermentens* vergärt Lactose unter Bildung von Kohlensäure, Wasserstoff, Alkohol, 2, 3-Butylenglykol, Acetylmethylcarbinol, Essigsäure und Ameisensäure. Die Gärung der Milch ist eine sehr lebhaft; das 2, 3-Butylenglykol häuft sich in der Nährflüssigkeit an. Die Gärung der Lactose in künstlicher Nährlösung ist eine weit langsamere;

¹⁾ E. Rupp u. A. Hölzle, Arch. d. Pharm. **253**, 404—415 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 328.

²⁾ A. W. van der Haar, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**, 251—253 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 917.

³⁾ Henri Coupin, Comptes rendus **160**, 151—152 [1915].

⁴⁾ Vald. Adersen, Centralblatt f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **76**, 111—117 [1915]; Centralbl. **1915**, II, 87.

⁵⁾ Albert Fischer, Biochem. Zeitschr. **70**, 105—118 [1915].

⁶⁾ Waldemar Loewenthal, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **83**, 227—231 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 544.

⁷⁾ Theobald Smith u. Dorothea E. Smith, Journ. Gen. Physiol. **3**, 21—33 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 331.

⁸⁾ H. Müller-Thurgau u. A. Osterwalder, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt. **48**, 1 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 224.

⁹⁾ Albert Berthelot, Annales de l'Inst. Pasteur **32**, 17—36 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 130.

¹⁰⁾ G. Quagliariello u. C. Ventura, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **25**, I, 751—757 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 562.

¹¹⁾ F. d'Hérelle, Annales de l'Inst. Pasteur **30**, 145—147 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 26.

¹²⁾ E. Vaucher u. F. Guérin, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 362—364 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 379.

¹³⁾ Hartwig Franzen u. F. Egger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **90**, 311—354 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2010.

¹⁴⁾ F. W. J. Boekhout u. J. J. Ott de Vries, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt. **48**, 130—139 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 852.

¹⁵⁾ Aimée Horovitz, Annales de l'Inst. Pasteur **30**, 307—318 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 24.

¹⁶⁾ A. Paillot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **163**, 531—534 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 260.

das Butylenglykol wird hier in dem Maße seiner Bildung wieder zerstört¹⁾. Die von P. van Steenberge als „nichtflockig“ bezeichneten Milchsäuremikroben üben auf Milhzucker wenig oder gar keine Wirkung aus, während besonders die flockenden ihn gut zerlegen²⁾.

Verhalten verschiedener Bakterien gegen Lactose; + = Säurebildung, — = Alkalibildung, g = Gasbildung³⁾.

B. diphtheriae	—	B. lactis aerogenes IV	g
B. dysenteriae, Shiga	—	Slimy 6 d—6 d I	g
B. dysenteriae, Flexner	—	Slimy 53 d—53 d I	g
B. thyphosus	—	Vibrio cholera	+
B. alkaligenes	—	Vibrio cholera F. und P.	+
B. cuniculicida	—	Vibrio cholera Nassac	+
B. parathyphosus- α	—	Vibrio cholera H/61	—
B. parathyphosus- β	—	Vibrio cholera H/120	—
Morgan bac.	—	Vibrio cholera Metschnikovi	—
B. coli (gewöhnliche Art)	g	B. mesentericus	—
B. coli (Rohrzucker vergärende Form)	g	B. alvei	+
B. cloacae	g	B. anthracis	—
B. proteus	—	Streptococcus pyogenes	+
B. mucosus capsulatus I	g	Staphylococcus pyogenes	+
B. mucosus capsulatus II, III	g	Mic. tetragenus	+
B. mucosus Pfeiffer	g	Mic. melitensis	+
B. lactis aerogenes (Chicago).	g	Mic. zymogenes	+

Wirkung der Mikroben auf Lactose⁴⁾: 1. Unwirksame Mikroben, die Lactose nicht angreifen; 2. Mikroben, die ohne Entwicklung von Gas angreifen; 3. Mikroben, die sie mit Entwicklung von Gas angreifen. — Nährböden: Schrägagarröhren mit Fleischbrühepeptonlactomusagar und 3proz. Peptonwasser; Lactose zu 1,5% zugefügt.

Untersuchte Bacillen	Agar	Peptonwasser	
	Umschlag	Umschlag	Gas
B. faecalis alkaligenes	0	0	0
B. pyocyaneus	0	0	0
B. Shiga	0	0	0
B. Hiss	0	0	0
B. Flexner	0	0	0
B. Typhi	0	0	0
B. Cholerae	0	+	0
B. Proteus	0	0	0
B. paratyphi A	0	0	0
B. paratyphi B	0	0	0
B. coli	+	+	+

Verhalten gegen pentosenzerstörende Bakterien⁵⁾. Lactose wird durch eine Hefe aus Apulien vergoren⁶⁾. Wird von der Hefeart Debaryomyces Matruchoi in keiner Weise angegriffen⁷⁾. Versuche über die Phosphatgärung von Glucose-Lactose⁸⁾.

¹⁾ Ruot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **157**, 297—299 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1160.

²⁾ Paul van Steenberge, Annales de l'Inst. Pasteur **34**, 803—870 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 298.

³⁾ Arthur J. Kendall, Alexander A. Day, Arthur W. Walker, Journ. of Amer. Chem. Soc. **35**, 1201—1249 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1693.

⁴⁾ A. Besson, A. Ranque u. Ch. Senez, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 930—933 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 663.

⁵⁾ E. B. Fred, W. H. Peterson u. Andrey Davenport, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 175 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 670.

⁶⁾ Mezzadrolu, Staz. sperim. agrar. ital. **51**, 306—311 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 506.

⁷⁾ Grigoraki u. Peju, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **85**, 459—462 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1037.

⁸⁾ Hans v. Euler u. Olof Svanberg, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 3, 28 S. [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1060.

Bei den Assimilationsversuchen mit verschiedenen Hefearten wurden folgende Ergebnisse erhalten¹⁾, wobei + sicher, ? zweifelhafte und — fehlende Assimilation bedeutet.

	Hefewasser	Asparagin- lösung	Pepton- lösung
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> . . .	—	—	?
<i>Saccharomyces Carlsbergensis</i> .	—	—	—
<i>Saccharomyces ellipsoideus</i> . .	—	—	—
<i>Saccharomyces Pasteurianus</i> . .	—	—	—
<i>Saccharomyces turbidans</i> . . .	—	—	—
<i>Saccharomyces Marxianus</i> . . .	—	—	+
<i>Saccharomyces fragilis</i>	+	—	—
<i>Zygos. Priorianus</i>	?	—	—
<i>Saccharomyxod. Ludwigii</i> . . .	—	—	—
<i>Debariomyces globosus</i>	—	—	—
<i>Schwanniomycetes occidentalis</i> .	?	?	—
<i>Schizos. octosporus</i>	—	—	—

Penicillium oxalicum erzeugt Oxalsäure²⁾.

Derivate. Heptaacetylactose³⁾ $C_{26}H_{36}O_{18}$. Die Acetonlösung von Acetobromlactose wird mit Silbercarbonat geschüttelt. Aus dem Filtrat wird es mit Äther ausgefällt. Zur Reinigung wird die Chloroformlösung mit Äther versetzt. Schöne, zuweilen halb zentimeterlange durchsichtige Prismen. Durch 20maliges Füllen wird die Drehung von $+12^\circ$ auf $-0,3^\circ$ reduziert, ohne eine Konstanz zu erreichen. Schmelzpunkt 83° (korr.). In Chloroform tritt Mutarotation ein, die Drehung steigt auf $+52,8^\circ$.

Octaacetylverbindungen der Lactose⁴⁾. Zur Darstellung der β -Verbindung werden 400 g Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt und mit 25 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt, dann nach und nach 100 g Handelsmilchzucker zugegeben. Die Reaktion verläuft unter starker Erwärmung ohne äußeres Erhitzen sehr lebhaft. Nach vollständigem Lösen der Lactose wird noch 10 Minuten gekocht und in viel Wasser gegossen. — Nach mehrfachem Durchrühren mit Wasser erhält man eine feste Masse. — Nach der Extraktion mit Äther wird die Masse aus Alkohol umkrystallisiert. — Das Produkt schmilzt bei 90° , die Schmelze ist äußerst viscos, weshalb die genaue Bestimmung des Schmelzpunktes ziemlich schwierig ist. — Das Drehungsvermögen in Chloroform beträgt $[\alpha]_D^{20} = -4,70^\circ$ (10,3644 g Substanz in 100 ccm Chloroform).

Die α -Verbindung⁴⁾ entsteht aus der β -Verbindung durch Behandlung mit Zinkchlorid in Essigsäureanhydridlösung. — 50 g der bei 90° schmelzenden Form löst man in 250 ccm Essigsäureanhydrid und fügt 5 g geschmolzenes Zinkchlorid hinzu. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird in viel Wasser gegossen. — Durch Ätherextraktion und Verdunsten des Äthers hinterbleibt eine aus Alkohol umkrystallisierbare Krystallmasse vom Schmelzpunkt 152° . Es bildet feine, filzige Nadeln, die in Äther und Alkohol leichter löslich sind als die β -Verbindung, gleich diesen sind sie sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigäther, schwer löslich in Wasser und fast unlöslich in Petroläther. — Das Drehungsvermögen beträgt in Chloroformlösung: $[\alpha]_D^{20} = +53,62^\circ$ (7,856 g in 100 ccm Chloroform).

Beide Octaacetylverbindungen geben bei der Behandlung mit Bromwasserstoffsäure in Eisessiglösung dieselbe Heptaacetylactose vom Schmelzpunkt $139-141^\circ$ und $[\alpha]_D = +105^\circ$ in Chloroform.

Heptaacetylactose. Abweichend von der Methode Emil Fischers⁵⁾ gelang es S. K. Dale⁶⁾, die Verbindung nach einem anderen Verfahren darzustellen (vgl. Acetobromglucose siehe S. 487). Schmelzpunkt $139-141^\circ$, $[\alpha]_D = +105^\circ$ in Chloroform⁴⁾.

¹⁾ Alb. Klöcker, Compt. rend. du Lab. Carlsberg **14**, Nr. 7 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 16.

²⁾ James N. Currie u. Charles Tom, Journ. of Biolog. Chem. **22**, 287 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 1205.

³⁾ C. S. Hudson u. Ralph Sayre, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 1867—1873; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1123.

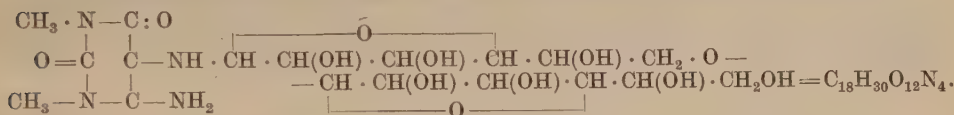
⁴⁾ C. S. Hudson u. J. M. Johnson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 1270—1275 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 321.

⁵⁾ Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 584 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 738.

⁶⁾ S. K. Dale, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 2187—2188 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 171.

Lactoseformaldehydpräparate. Zur Herstellung von Lactoseformaldehydpräparaten wird trockener Milchzucker über 105° in Druckgefäßen mit Paraformaldehyd in Reaktion gebracht. 1 Mol. Lactose tritt dabei mit 3 Mol. CH_2O in Reaktion¹⁾. Verfahren zur Herstellung von Präparaten aus Zuckerarten und HCHO , dadurch gekennzeichnet, daß Milchzucker unter Zusatz von Glucose geschmolzen und mit gasförmiger CH_2O behandelt wird²⁾. Formaldehydzuckerpräparate werden aus Lactose- u. Glucosegemische mit HCHO abgebenden Körpern, wie Trioxymethylen, Paraformaldehyd oder dergleichen hergestellt³⁾. Nach der Oppermannschen, Goehdeschen und Rosenbergschen Methode kann weder eine Verbindung vom Typus $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10} \cdot \text{CH}_2\text{O} + x \cdot \text{H}_2\text{O}$ noch $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 5 \text{CH}_2\text{O}$ dargestellt werden. Der Formaldehydgehalt kann in den Verbindungen mit der Auerbachschen Methode bestimmt werden. Es können durch Änderung der Mengenverhältnisse von Zucker und CH_2O nur Präparate von beliebigem CH_2O -Gehalt bis zum Maximum 39% erhalten werden. Aus verdünnter CH_2O -Lösung ist die Aufnahme stärker. Die Alkohollöslichkeit der Präparate ist nicht charakteristisch⁴⁾.

Kondensationsprodukt mit 1, 3-Dimethyl-2, 6-dioxy-4, 5-diamino-pyrimidin⁵⁾.



Zur Lösung von 1,7 g der Pyrimidinverbindung in siedendem Wasser wird die äquimolekulare Menge Milchzucker (3,6 g) gegeben und die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird in wenig siedendem Wasser gelöst, mit sehr viel absolutem Alkohol versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die abgeschiedenen Krystalle werden nach zweimaliger Wiederholung dieser Reinigungsmethode zur Analyse gebracht. Die Substanz, aus kleinen farblosen Nadelchen bestehend, ist rein weiß und löst sich in kaltem Wasser leicht, in siedendem sehr leicht auf. Sie schmilzt bei $218-219^{\circ}$ unter Aufsteigen und Zersetzung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

Phenyllactosazon-para-sulfo-saures Natrium⁶⁾, Naphthyllactosazon (1:4) sulfo-saures Natrium. Bildet sich beim Erhitzen der wässrigen Lösung von Phenylhydrazin-para-sulfosäure bzw. Naphthylhydrazin (1:4)-sulfosäure mit Lactose und Natriumacetat. Diese Osazone sind Farbstoffe, die der von der Kodak Ltd. beschriebenen Phenylglucosazon-para-carbonsäure ähnlich sind.

Bromcalciumlactose bzw. Jodcalciumlactose⁷⁾. Verfahren zur Herstellung von Halogencalciumverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von Chlorcalcium zur Vereinigung von Milchzucker Brom- oder Jodcalcium verwendet. — Beispiel für die Darstellung von Bromcalciumlactose⁷⁾.

Melibiose (Bd. II, S. 427; Bd. VIII, S. 226).

Konstitution. Melibiose ist wahrscheinlich 6, evtl. 3-Galaktosido-Glucose⁸⁾.

Vorkommen: Geknickte gelbe Malvenstöcke schieden einen dicken, farblosen, allmählich zum großen Teil fest werdenden Sirup ab, aus dem sich Melibiose isolieren ließ (Phenylosazon, Schmelzpunkt 190° , unter Zersetzung; p-Bromphenylosazon, Schmelzpunkt 182°)⁹⁾.

¹⁾ Bauer u. Cie., D.R.P. 280 092, 4. Nov. 1914; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1292.

²⁾ Bauer u. Co., D.R.P. 289 028, 2. Dez. 1915; Chem. Centralbl. **1916**, I, 194.

³⁾ Bauer u. Co., D.R.P. 289 945, ausgeg. 26. Jan. 1916; Chem. Centralbl. **1916**, I, 318.

⁴⁾ A. Heiduschka u. H. Zirkel, Archiv d. Pharmazie **254**, 456—480 u. 481—487 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1123.

⁵⁾ S. J. Thannhauser u. G. Dorfmueller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1305 [1914].

⁶⁾ A. F. Kitching, Chem. News **122**, 46 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 38.

⁷⁾ Eduard Ritsert, Patent Kl. 120, Nr. 305 367 v. 16. Sept. 1915 [30. April 1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 977.

⁸⁾ Walter Norman Haworth u. Grace Cumming Leitch, Journ. of Chem. Soc. London **113**, 188—189 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 515.

⁹⁾ Edmund O. von Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 2069—2077 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 575.

Darstellung¹⁾: Nach Hudson und Harding werden 500 g Raffinose in Wasser gelöst, so daß eine 10proz. Lösung entsteht, deren Drehung im 2 dm-Rohr + 60° Ventzke beträgt. Die Lösung wird mit Oberhefe vergoren, wobei einige Tropfen Essigsäure und 1 g Malzkeime zugefügt werden. — Nach 36—48 Stunden wird eine konstante Drehung von 46,8° Ventzke im 2 dm-Rohr erreicht. Die Lösung wird mit basischem Bleiacetat geklärt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, alsdann mit Entfärbungskohle behandelt. — Es wird zu einer 20—25proz. Lösung eingeeengt, mit Alkohol versetzt und geimpft. — Durch viertägiges Stehen in der Kälte ist die Krystallisation beendet. Die Krystalle werden erst mit 75proz., dann mit 95proz. Alkohol gewaschen. — Die Ausbeute beträgt 175—200 g aus 500 g Raffinose. —

Bildung: *Aspergillus niger* setzt beim Kultivieren auf einer Raffinoselösung die Melibiose in Freiheit; Ausbeute 68%²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften:

Spezif. Drehung in Wasser:	α -Form	Gleichgewicht	β -Form	Molekulare Dreh.-Differenz berechnet
	+179	+142,5	+124	+18 800 ³⁾

Derivate: Melibioseoctaacetat⁴⁾. Erhalten aus β -Melibiose mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Schmelzpunkt 177,5° (korr.); $[\alpha]_D^{20} = +102,5^\circ$ (in Chloroform) = +101,9° (in Essigsäure). Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ steigt Drehung auf +147,3°; die isomere Verbindung konnte nicht isoliert werden.

Galaktobiosen.

Biochemische Synthese von Galaktobiosen mit Hilfe von Emulsin⁵⁾.

Man läßt 6 g Emulsin auf eine bei 20° gesättigte Lösung von Galaktose (1200 ccm) 5 Monate und 6 Tage einwirken, wobei das Drehungsvermögen von +58° 4' auf +55° 28' sinkt. — Die Aufarbeitung geschieht, wie bei der biochemischen Darstellung der Gentiobiose. Durch eine erste Reihe von Extraktionen mit Alkohol gewinnt man nach längerem Stehen die Galaktobiose B in sphärischen Massen. Sie schmeckt etwas süßer wie Milchzucker. Das Drehungsvermögen beträgt nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure +47,6° in Wasser, nach dem Trocknen bei 80—110°: +53,05°. Sie zeigt Multirotation. Das Reduktionsvermögen beträgt 53,6% desjenigen der Galaktose. Aus den Rückständen der ersten alkoholischen Extraktion kann durch weitere Alkoholextraktion und Reinigung mit Methylalkohol die Galaktobiose A gewonnen werden. — Sie krystallisiert aus Methylalkohol in mikroskopischen zu Sternen vereinigten Nadeln, schmeckt kreidig und kaum süß. Sie ballt sich gegen 78° zusammen, bläht sich gegen 88° auf, erweicht von 147,5° an und schmilzt bei 180° (korr.). — Das Drehungsvermögen beträgt nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure: +30,2° in Wasser (0,4381 g in 15 ccm), nach dem Trocknen bei 110°: +35,01°. — Zeigt Multirotation; das Drehungsvermögen nimmt im Gegensatz zur Galaktobiose B beim Stehen zu. — Das Reduktionsvermögen der Galaktobiose A beträgt 50,3% von dem der Galaktose. — Das Osazon bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 194°. — Wird von verdünnter Schwefelsäure und sehr langsam auch von Emulsin zu Galaktose gespalten.

Synthese von Galaktobiosen mit Hefenextrakt⁶⁾.

Bei neunmonatigem Stehen einer Lösung von 400 g Galaktose in 1000 ccm Wasser mit Hefenextrakt trat eine Steigerung der Rechtsdrehung ein. Die entstandenen Produkte konnten nicht in krystallisiertem Zustand isoliert werden. — Die Bildung eines in der Wärme löslichen Phenylsazons und die erhebliche Steigerung des Reduktionsvermögens durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure lassen auf das Vorliegen von Galaktobiosen schließen⁶⁾.

¹⁾ C. S. Hudson u. T. S. Harding, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 2734 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 605.

²⁾ H. J. Waterman, Folia Microbiologica **2**, 2. Heft, 27 Seiten [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 485.

³⁾ C. S. Hudson u. E. Yanovsky, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1013—1038; Chem. Centralbl. **1917**, II, 601.

⁴⁾ C. S. Hudson u. S. M. Johnson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 2748—2753 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 603.

⁵⁾ Em. Bourquelot u. A. Aubry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **163**, 60—62 [1916]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **14**, 65—78 [1916]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **164**, 443—445 [1917]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **15**, 246—249 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 154; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **164**, 521 [1917]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **15**, 273 [1917].

⁶⁾ Emanuel Bourquelot, Ann. de chim. [9] **13**, 5 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 822.

Biosen unbekannter Natur (Bd. II, S. 429; Bd. VIII, S. 227).

Laminariose.¹⁾

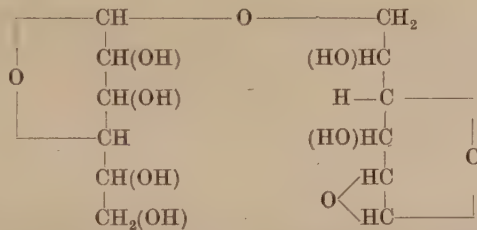
Nach Kylin enthalten die Fucoiden wahrscheinlich ein linksdrehendes Disaccharid, das nach der Hydrolyse eine rechtsdrehende Lösung ergibt.

Anhydrobiosen.

Glykosyl-Glykosan (Glucosido-6-Glykosan)²⁾.

Mol.-Gewicht: 324,22.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{20}O_{10}$.



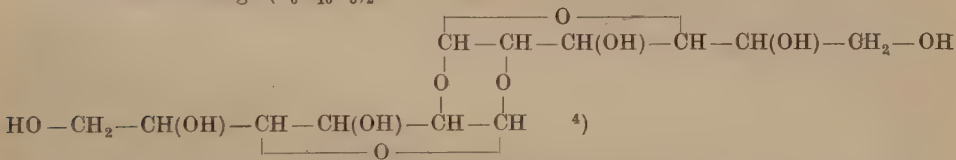
Bildung: Entsteht bei der Einwirkung von 1-Chlorglucose auf Kaliumglykosan.

Eigenschaften: Öl, das durch Kochen mit Wasser in α -Glykosidoglykose übergeht.

Diglucosan.³⁾

Mol.-Gewicht: 324,22.

Zusammensetzung: $(C_6H_{10}O_5)_2$.



Bildung: Beim Erhitzen von Glucosan mit Zinkchlorid auf 135° unter 15 mm Druck.

Eigenschaften: Mikroskopische Krystalle aus heißem Eisessig. Schmelzpunkt etwa 150° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Methylalkohol, Eisessig und Pyridin, unlöslich in verdünntem Alkohol und anderen Lösungsmitteln. Nicht hygroskopisch. Schmeckt süß. $[\alpha]_D$ in 4,6proz. Lösung = $+54,8^\circ$. — Reagiert nicht mit Phenylhydrazin, rötet nicht fuchsinschweflige Säure und wird durch anhaltendes Kochen mit Wasser nicht verändert. — Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Glucose.

Kaum hygroskopisch, Schmelzpunkt etwa 160° unter Zersetzung. — Ziemlich löslich in Pyridin, schwer löslich in Methylalkohol. $[\alpha]_D$ = $+54,8^\circ$ in Wasser bei $c = 4,6$; $[\alpha]_D$ = $+54,1$ bei $c = 2,59$. — Wird durch Wasser nicht gespalten⁵⁾.

Derivate: Tetrabenzoat⁵⁾ $C_{40}H_{36}O_{14}$. — Krystalle aus Alkohol, Schmelzp, $118\text{--}120^\circ$.

Cellosan.⁵⁾

Mol.-Gewicht: 324,22.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{20}O_{10}$.

¹⁾ Harald Kylin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **94**, 337 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 1197.

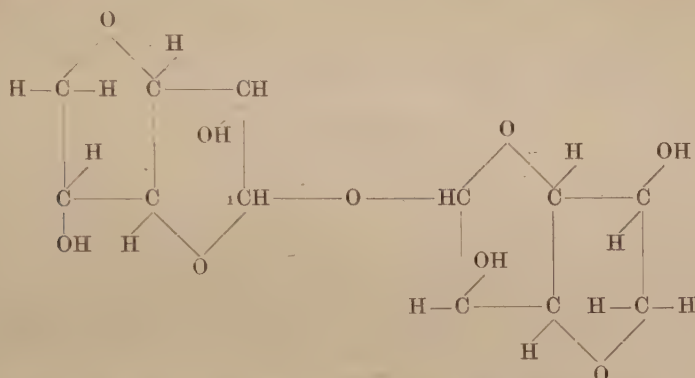
²⁾ Amé Pictet u. Pierre Castan, Helv. chim. acta **4**, 319 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 945.

³⁾ Amé Pictet u. Jacques Pictet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **173**, 158 [1922]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 822.

⁴⁾ Amé u. Jacques Pictet, Helv. chim. acta **4**, 788 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 404.

⁵⁾ P. Karrer u. Alex. P. Smirnoff, Helv. chim. acta **5**, 189 [1922].

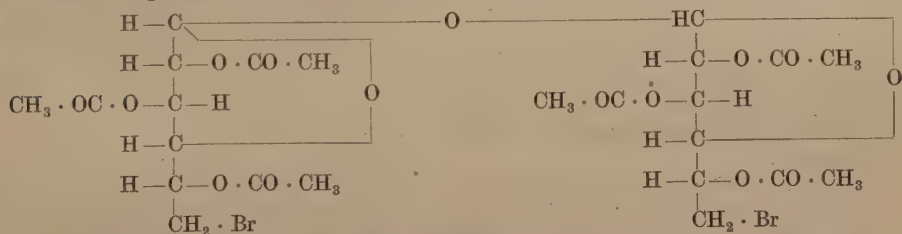
Unter Offenlassen der Konfiguration an dem C-Atom 1 stellt sich die Konfigurationsformel wie folgt¹⁾:



Darstellung: 2,2 g α -2, 3, 5—2', 3', 5' Hexaacetyl-6, 6'-dibromglykosido-1-glykose werden mit 100 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser heiß gelöst, 14 g kristallisiertes Barythydrat zugegeben und 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten fällt der größte Teil des Baryts aus. Man trennt davon ab und fällt im Filtrat das Barium durch Einleiten von Kohlensäure größtenteils aus. Etwas Bariumbromid bleibt in Lösung. Nach Entfernung des Halogens mit Silbercarbonat, das Silber mit Schwefelwasserstoff, wird das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, mit heißem Alkohol ausgekocht, die Lösungen eingedampft, wobei der Anhydrozucker schon kristallisiert zurückbleibt. Man löst in trockenem, heißem Aceton und engt die Lösung stark ein, wobei das Diglucan sehr schön kristallisiert erhalten wird.

Eigenschaften: Schön ausgebildete Polyeder von vornehmlich hexagonalem Habitus. Häufig sind hexagonal aussehende Prismen, aber auch octaederartige Formen. — Löst sich sehr leicht in Wasser, schwer in heißem Alkohol und heißem Aceton; aus diesen Lösungen kristallisiert es erst nach starkem Einengen aus. Die wässrige Lösung reduziert Fehlingsche Lösung nicht, wohl aber nach dem Kochen mit Mineralsäuren. Fängt bei 162° zu erweichen an und schmilzt vollständig bei etwa 170—175°. — In wässriger Lösung dreht stark nach links. 0,0338 g in Wasser gelöst; Gesamtgewicht 7,1092 g; Rohrlänge 0,5 dm; $\alpha_D^{17} = -0,393^\circ$; $\alpha_D^{17} = -0,509^\circ$; $\alpha_E^{17} = 0,608^\circ$. Demnach $[\alpha]_D^{17} = -169^\circ$; $[\alpha]_D^{17} = -214,1^\circ$; $[\alpha]_E^{17} = -255,8^\circ$.

Derivate: α -2, 3, 5—2', 3', 5'-Hexaacetyl-6, 6'-dibrom-glykosido-1-glucose $C_{24}H_{32}O_{15}Br_2$. Besitzt folgende Konstitution:



5 g im Vakuum bei 110° über Phosphorpentoxyd getrocknete Acetodibromglucose werden in der zur Lösung notwendigen Menge über Calciumchlorid getrocknetem Chloroform gelöst, 5 g fein gepulvertes, im Vakuum bei 100° getrocknetes Silbercarbonat zugefügt und diese Mischung geschüttelt. Bald beginnt die Kohlensäureentwicklung und die Reaktion ist nach 2 Stunden beendet. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Um die gebildete 2, 3, 5-Triacetyl-6-glucose zu entfernen, wird der Chloroformrückstand mit heißem Wasser ausgekocht. Den im Wasser unlöslichen, öligen Rückstand trennt man vom Wasser ab und nimmt ihn in wenig heißem Alkohol auf. Beim Erkalten scheiden sich Krystallnadeln ab; durch freiwilliges Eindampfen des Alkohols kann man eine zweite Krystallisation gewinnen. — Es ist ein Gemisch der beiden α - und β -Hexaacetyldibromglykosidoglucosen. — Durch frak-

¹⁾ P. Karrer u. Alex. P. Smirneff, Helv. chim. acta 5, 127 [1922].

tionierte Krystallisation aus Alkohol können die beiden Verbindungen getrennt werden. — Die α -Verbindung schmilzt bei 212° und ist in Alkohol viel schwerer löslich. — Die Ausbeuten sind schlecht und ungleich und konnten auch durch verschiedene Abänderungen der Arbeitsbedingungen nicht verbessert werden. — In 1,5proz. Chloroformlösung ist keine Drehung wahrzunehmen. — Unlöslich in Wasser, schwer in heißem, sehr schwer in kaltem Alkohol.

Isodiglucan¹⁾.

Besitzt Zusammensetzung und Konstitution wie Diglucan, ist aber stereoisomer mit demselben.

Darstellung: Aus der β -2, 3, 5—2', 3', 5'-Hexaacetyl-6-6'-dibrom-glycosido-1-glucose mit Barytwasser, siehe Darstellung des Diglucans.

Eigenschaften: Konnte bisher nicht krystallisiert erhalten werden. — Dreht stark nach links und reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse.

Derivate: β -2, 3, 5—2', 3', 5'-Hexaacetyl-6, 6'-dibrom-glucosido-1-glucose. — Darstellung siehe bei der α -Verbindung bei Diglucan. Ist in Alkohol leichter löslich als die α -Verbindung. Schmelzpunkt 152°. Derbe Nadeln. $[\alpha]_D = -10,2^\circ$ in Chloroform.

C. Trisaccharide.

II. Hexosenderivate.

Raffinose (Bd. II, S. 430; Bd. VIII, S. 227).

Vorkommen: In den Samen der Jutepflanze (*Corchorus capsularis*) etwa 2,5%²⁾.

Darstellung: Aus Baumwollsamemehl erhält man 2,5—4% Raffinose³⁾. Der Zucker wird durch Auswaschen auf dem Büchnertrichter mit kaltem Wasser aus dem Mehl gelöst. Die Extraktion ist bis zur völligen Inaktivität der Filtrate fortzusetzen. — Die mit basischem Bleiacetat in mäßigem Überschuß versetzten Filtrate werden vom Niederschlag filtriert und nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Entfernung des Bleisulfides unter Zugabe von wenig Natriumhydrosulfit unter vermindertem Druck auf 25% des Volumens eingeeengt. Die Raffinose wird mit Bariumhydroxyd umgesetzt und mit Methylalkohol ausgefällt. Das Bariumsalz wird mit 50proz. Phosphorsäure in viel Wasser zersetzt. Nach Filtration über einer Reinigungskohle (sehr empfehlenswert ist Eponit) wird mit 95proz. Alkohol, der 0,3% Salpetersäure enthält, ausgefällt. Durch Stehenlassen des Gemisches bei 0° und nochmalige Ausfällung der Mutterlaugen mit Bariumhydroxyd werden hohe bis 5proz. Ausbeuten an Raffinose erhalten. — Durch nochmalige Reinigung (Lösen in Wasser und Ausfällen mit saurem Alkohol) wird eine fast aschefreie (weniger als 0,05% Asche enthaltende) Raffinose erhalten. — Das spezifische Drehungsvermögen des so erhaltenen Zuckers ist bei 20° in 10proz. wässriger Lösung $[\alpha]_D^{20} = +123,2^\circ$ ³⁾.

Nachweis und Bestimmung: Die üblichen Verfahren zur Untersuchung und die Reinheitskriterien⁴⁾.

Die Lösung wird mit Bleiacetat geklärt; dann verdünnt (Maxim.: 13proz.), mit 1—2 Tropfen Essigsäure angesäuert und mit Oberhefe-Invertaselösung und wenig Toluol 24 Stunden oder bis zur konstanten Drehung stehen gelassen. Der Rohrzucker wird dabei invertiert und die Raffinose in Melibiose + Fructose gespalten. Die Melibiose wird dann durch die Melibiase weiter hydrolysiert. Aus den Drehungsänderungen läßt sich der Gehalt an Raffinose berechnen⁵⁾. Nach Pellet gibt 1 g Raffinose (anhydrische) bei der Inversion mit HCl 0,765, mit obergäriger Hefe 0,745 g und mit untergäriger Hefe 0,965 g reduzierenden Zucker berechnet

¹⁾ P. Karrer, Fr. Widmer u. Alex. Smirnoff, *Helv. chim. acta* **4**, 796 [1921].

²⁾ Harold Edward Annett, *Biochem. Journ.* **11**, 1—6 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 230.

³⁾ C. S. Hudson u. T. S. Harding, *Journ. of Amer. Chem. Soc.* **36**, 2110 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1915**, I, 783.

⁴⁾ Carl Pfanstiehl u. Robert S. Black, *Journ. of industr. a. engin. chem.* **13**, 685—687 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, IV, 1030.

⁵⁾ C. S. Hudson u. T. S. Harding, *Journ. of Amer. Chem. Soc.* **37**, 2193—2198 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1916**, I, 36.

als Invertzucker¹⁾. Bestimmung in Gegenwart von Rohrzucker²⁾. — Einfluß der Gegenwart der Aminosäuren auf die Bestimmung in Melassen³⁾.

Besprechung der analytischen Ergebnisse des Verfahrens von Hudson und Harding in seiner Anwendung auf Lösungen reinen Zuckers und Lösungen von Rübenzucker- und Zuckerrohrmelassen, und anschließend der Mengen von Raffinose, die die Zuckerrübe enthalten kann. Die Rübe enthält 0,03—0,06% Raffinose (anhydriech), die Rübenmelassen 0,60—1,60%. Rohrzucker gibt sowohl beim Clergetschen wie beim Hefeverfahren ähnliche Werte, bei Melassen erhält man nach letzterem Verfahren höhere Werte; nur bei Melassen der nach dem Strontianverfahren arbeitenden Fabriken, die 11—13% anhydriechen Raffinose enthalten, stimmen die Resultate der beiden Verfahren überein⁴⁾.

Physiologische Eigenschaften: Auf Raffinoseagar entwickeln Paratyphuskolonien, sowie verschiedene Kulturen des *Mausetyphusbacillus* und zahlreiche Stämme des *Bacillus enteritidis* knopfartig aufsitzende Tochterkolonien. Typhus- und Paratyphuskulturen, welche längere Zeit hindurch in Raffinosebouillon gezüchtet worden sind, wachsen auf Raffinoseagar ausschließlich in knopflosen Kolonien⁵⁾.

Dient als C-Quelle für *Aspergillus niger* bei der Stärkebildung⁶⁾. Unwirksamer Stoff bezüglich der Bildung von Harnstoff spaltendem Ferment durch Bakterien⁷⁾. Wird von *Oidium lactis* nicht angegriffen, nicht assimiliert⁸⁾. *Aspergillus niger* setzt beim Kultivieren auf einer Raffinoselösung die Melibiose in Freiheit⁹⁾. Wird weder durch das isolierte Herbivorenherz (Kaninchen) noch durch das Carnivorenherz (Katze) gespalten¹⁰⁾.

Im Speichel des Menschen, in der Galle des Kaninchens, im Pankreas des Hundes, in der Leber von Hund und Kaninchen und in der Schleimhaut des Dünn- und Dickdarmes von Hund und Kaninchen läßt sie sich nicht nachweisen. Der Magensaft kann unter geeigneten Bedingungen Raffinose spalten, nämlich wenn $P_H = 3,8—4,5$ ¹¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löslichkeit bei 20—25° in 100 g Wasser 14,30 g, in 100 g 50proz. Pyridin 8,76 g, in reinem Pyridin 75,00 g¹²⁾. Die Zahlenergebnisse der Messungen über die Viscositäten und Leitfähigkeiten wässriger Lösungen von Raffinose werden mitgeteilt¹³⁾. Das Drehungsvermögen wird durch Zugabe von Ammonmolybdat nicht geändert¹⁴⁾.

Gärung: Drusenstreptococcus spaltet Raffinose nicht¹⁵⁾. Bildung von Säuren durch *Bacillus phenologenes* in Peptonwasser mit Raffinose usw.¹⁶⁾. Raffinose kann im Dickdarm von Ratten und Hunden trotz Fehlens der Raffinase leicht gespalten werden, und dies wird hauptsächlich auf Bakterientätigkeit zurückgeführt¹⁷⁾. Wird durch pentosezerstörende Bakterien

¹⁾ H. Pellet, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **33**, 41 [1915]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1146.

²⁾ H. Pellét, Annales de Chim. analyt. appl. **21**, 89 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 279.

³⁾ Vl. Staněk, Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen **41**, 154 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 279.

⁴⁾ H. Pellet, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **35**, 106—115 [1917]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 196.

⁵⁾ E. Gildemeister, Arbeiten d. Kais. Gesundheitsamtes **45**, 226—237 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 53.

⁶⁾ Friedrich Boas, Biochem. Zeitschr. **86**, 110—124 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 848.

⁷⁾ Martin Jacoby, Biochem. Zeitschr. **79**, 35—50 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 793.

⁸⁾ Beijerinck, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**, 1089 bis 1097 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 761.

⁹⁾ H. J. Waterman, Folia Microbiologica **2**, 2. Heft, 27 Seiten [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 485.

¹⁰⁾ M. Camis, Arch. di Farmacol. sperim. **15**, 481—496 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1066.

¹¹⁾ Shigenobu Kuriyama u. B. Mendel, Journ. of Biolog. Chem. **31**, 125 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 187.

¹²⁾ William M. Dehn, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1399—1404 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 49.

¹³⁾ Eduard W. Washburn u. Guy Y. Williams, Journ. of Amer. Chem. Soc. **35**, 750—754; [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1099.

¹⁴⁾ G. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **172**, 1363; Chem. Centralbl. **1921**, III, 821.

¹⁵⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **76**, 111—117 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

¹⁶⁾ Albert Berthelot, Annales de l'Inst. Pasteur **32**, 17—36 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 130.

¹⁷⁾ Shigenobu Kuriyama, Journ. of Biolog. Chem. **34**, 321—333 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 112.

nicht vergoren¹⁾. — *Bacterium acetaethylicum* bildet aus 2proz. Raffinoselösung unter Zusatz von 1% Pepton und 2% CaCO_3 zur Bindung entstehender Ameisensäure 8–10% Aceton und 22–23% Alkohol²⁾. Wird von *Bact. manniopoeum*, *Bact. Gayoni* und *Bact. intermedium* ziemlich stark vergoren, von *Bact. gracile* gar nicht³⁾.

Raffinose wird durch eine Hefe aus Apulien schwach vergoren⁴⁾. Wird von der Hefeart *Debaryomyces Matruchoti* in keiner Weise angegriffen⁵⁾. Vergärung der Raffinose in Gegenwart von Calciumsulfat⁶⁾.

Derivate: Hendekabenzoylraffinose⁷⁾ $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_{16}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO})_{11}$. — Raffinose in Chloroform suspendiert, wird bei 50° mit Benzoylchlorid und Chinolin 3 Tage lang geschüttelt und das Reaktionsprodukt mit kaltem Alkohol ausgefällt. Weißes Pulver aus Alkohol, Schmelzpunkt 113°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20,5} = +106,8^\circ$. — Leicht löslich in Chloroform, Äther, Aceton, Benzol, siedendem Alkohol und Methylalkohol, wenig löslich in siedendem Wasser.

Hendeka-p-chlorbenzoylraffinose⁷⁾ $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_{16}(\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO})_{11}$. — Raffinose in Chloroform suspendiert wird mit p-Chlorbenzoylchlorid und Chinolin 20 Stunden lang geschüttelt und das Reaktionsprodukt mit kaltem Alkohol ausgefällt. — Lockeres Pulver aus Chloroform + Alkohol. — Schmelzpunkt 130–132°, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +96,8^\circ$. — Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Pyridin, Aceton, ziemlich löslich in Äther und Essigäther, wenig löslich in Ligroin und Alkohol.

Hendeka-p-brombenzoyl-raffinose⁷⁾ $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_{16}(\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO})_{11}$. — Raffinose in Chloroform suspendiert, wird bei 30° mit p-Brombenzoylchlorid und Chinolin 2 Tage lang geschüttelt und das Reaktionsprodukt mit kaltem Alkohol ausgefällt. Weißes Pulver aus Äther + Alkohol. Schmelzpunkt 138°. $[\alpha]_{\text{D}} = +85,2^\circ$. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Pyridin, Essigäther, löslich in Aceton und siedendem Äther, ziemlich löslich in Alkohol.

Hendekapalmitylraffinose⁷⁾ $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_{16} \cdot (\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{CO})_{11}$. — Raffinose in Chloroform suspendiert, wird mit Palmitylchlorid und Chinolin 4 Tage lang bei 60° geschüttelt und das Reaktionsprodukt mit Alkohol ausgefällt. Weißes Pulver aus Äther + Alkohol. — Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigäther, ziemlich löslich in siedendem Äther, wenig löslich in Alkohol und Aceton. Schmelzpunkt 52–53°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20,5} = +31,8^\circ$.

Zu der Suspension von 0,5623 g wasserfreier Raffinose in 20 ccm Pyridin und 10 ccm Chloroform wird bei Eiskochsalz-Kühlung die Auflösung von 30,2 g Palmitinsäurechlorid in 20 ccm Chloroform gegeben⁸⁾. Dabei tritt zunächst die Abscheidung eines dicken krystallinen Niederschlages ein, vermutlich des Additionsproduktes von Palmitinsäurechlorid an Pyridin, der im Laufe der Zeit bei öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur in Lösung geht, während auch die Raffinose verschwindet. Die Auflösung wird durch Erwärmen auf dem gelinde siedenden Wasserbade beschleunigt. Bald scheidet sich am Boden ein farbloses Öl ab, die darüber stehende Chloroformlösung färbt sich etwas dunkel. Das Reaktionsprodukt befindet sich in der Chloroformlösung, während die farblose Schicht im wesentlichen aus Pyridin, Pyridin-Chlorhydrat sowie wahrscheinlich auch aus etwas nicht in Reaktion getretenem Additionsprodukt von Säurechlorid an Pyridin besteht. Die Chloroformschicht wird eingedunstet, der Rückstand mit Äther aufgenommen, die ausfallenden Krystalle, Pyridin-Chlorhydrat usw. abfiltriert, die Ätherlösung mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, wobei die auftretende Emulsion durch Kochsalz beseitigt wird. Dann wird mit verdünnter Natronlauge gründlich durchgewaschen, wobei die auftretende Emulsion leicht durch Natriumacetat beseitigt wird. Beim Trocknen der ätherischen Lösung scheidet sich noch etwas Seife ab, von der abfiltriert wird. Die stark eingeeengte ätherische Lösung wird schließlich mit Alkohol gefällt. Das anfänglich ölig ausgefallene Produkt erstarrt über Nacht zu einer festen, gelblich gefärbten,

¹⁾ E. B. Fred, W. H. Peterson u. Andrey Davenport, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 175 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 670.

²⁾ John H. Northrop, Lauren H. Ashe u. R. R. Morgan, Journ. of industr. a. engin. chem. **11**, 723–727 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 718.

³⁾ H. Müller-Thurgau u. A. Osterwalder, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt. **48**, 1 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 224.

⁴⁾ Mezzadrolì, Staz. sperim. agrar. ital. **51**, 306–311 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 506.

⁵⁾ Grigoraki u. Peju, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **85**, 459–462 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1037.

⁶⁾ Carl Neuberg, Julius Hirsch u. Elsa Reinfurth, Biochem. Centralbl. **105**, 307 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 285.

⁷⁾ Sven Odén, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 15 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 540.

⁸⁾ Kurt Heß u. Ernst Meßmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 521 [1921].

fettartigen Masse. Es gelang nicht, die gelbliche Farbe durch Klärung mit Tierkohle oder Fullererde zu entfernen. Jetzt wird in Petroläther gelöst und nach Zusatz von Äther durch Alkohol die Substanz zur Abscheidung gebracht. Schmelzpunkt 43° , nach beginnendem Weichwerden bei 39° . Ausbeute 12,6 g. Die Substanz hat einen fettartigen Geschmack und schmilzt auf der Zunge. Sie ist sehr weich und läßt sich durch Druck zu wachsartigen Massen pressen. In Petroläther vom Siedepunkt $30-50^{\circ}$ löst sich die Substanz nicht so leicht auf wie die Analogen der Glucose und Saccharose. Immerhin ist sie aber darin weitgehend löslich.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{0,085 \cdot 100}{0,5 \cdot \frac{1,024 \cdot 100}{25}} = +4,15^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

Hendekastearylraffinose¹⁾ $C_{18}H_{21}O_{16} \cdot (C_{17}H_{35} \cdot CO)_{11}$. — Raffinose in Chloroform suspendiert, wird mit Stearylchlorid und Chinolin 4 Tage lang bei 60° geschüttelt und das Reaktionsprodukt mit kaltem Alkohol ausgefällt. — Pulver aus Äther + Alkohol. Schmelzpunkt 63° ; $[\alpha]_D^{16} = +28,3^{\circ}$. — Löslichkeit wie bei der Palmitylverbindung¹⁾. — 0,5681 g wasserfreie Raffinose in 15 cm Pyridin und 10 cm Chloroform werden mit einer Auflösung von 33,3 g Stearinsäurechlorid in 20 cm Chloroform zusammengegeben und, wie bei Hendeka-palmityl-raffinose angegeben, weiter verarbeitet²⁾. Das Reaktionsprodukt ist fast farblos. Schmelzpunkt 63° . Wenn die Bereitung des Esters nach anfänglichem Kühlen ausschließlich bei Zimmertemperatur vorgenommen wird, so erhält man angeblich einen isomeren, wesentlich höher drehenden Ester. Die gefundenen Drehwerte bei Zimmertemperatur bereiteter Präparate sind $[\alpha]_D^{16} = +27,17$ ($c = 2,392$ in Chloroform) $[\alpha]_D^{16} = +10,02$ ($c = 2,494$). Der Schmelzpunkt des bei $27,17^{\circ}$ drehenden Präparates lag bei 47° . Die Zusammensetzung der Präparate ist dieselbe.

Hendekacerotylraffinose³⁾ $C_{18}H_{21}O_{16} \cdot (C_{25}H_{51} \cdot CO)_{11}$. — Raffinose in Chloroform suspendiert mit Cerotylchlorid und Chinolin 5 Tage lang geschüttelt bei $30-70^{\circ}$ und das Reaktionsprodukt, das sich teilweise von selbst ausscheidet, mit Alkohol weiter ausgefällt. — Amorphes Pulver aus Chloroform. Schmelzpunkt 68° . — Löslich in Chloroform und Benzol.

Hendekahexabromstearylraffinose³⁾ $C_{18}H_{21}O_{16} \cdot (C_{17}H_{29}Br_6 \cdot CO)_{11}$. Raffinose in Chloroform suspendiert, wird mit Hexabromstearylchlorid und Chinolin wie bei der Cerotylverbindung geschüttelt. — Schwach gelbliches, amorphes Pulver aus Chloroform + Alkohol. — Schmelzpunkt $147-148^{\circ}$.

Hendeka-3-naphthalinsulfo-raffinose³⁾ $C_{18}H_{21}O_{16} \cdot (C_{10}H_7 \cdot SO_2)_{11}$. — Raffinose in Chloroform suspendiert, wird mit β -Naphthalinsulfochlorid und Chinolin 75 Stunden lang bei 40° geschüttelt und nach dem Filtrieren mit verdünnter Schwefelsäure, Kaliumcarbonatlösung und Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit festem Natriumsulfat wird das Reaktionsprodukt mit kaltem Alkohol bei -15° ausgefällt. Gelbliches, amorphes Pulver mit Alkohol aus Chloroform ausgefällt. Schmelzpunkt 126° . — Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigsäure, wenig löslich in Alkohol und Benzol.

Melecitose (Bd. II, S. 434; Bd. VIII, S. 230).

Vorkommen: C. S. Hudson und S. F. Sherwood⁴⁾ untersuchten eine Manna von der Douglastanne (*Pseudotsuga taxifolia* [Lamark] Britton). Das Produkt besitzt einen angenehmen milden, süßen Geschmack, enthält 2,2% Wasser und ist nicht hygroskopisch und in kaltem Wasser fast völlig löslich. Der in Alkohol lösliche Anteil der Manna beträgt 4,2 g aus 32 g, diese enthalten 0,94 g Rohrzucker, der Rest besteht aus einem Gemisch von viel Glucose mit wenig Fructose. Die Gesamtzusammensetzung der Zuckerarten ist 75–83% Melecitose, 2,9% Rohrzucker und 11,5% reduzierende Zucker.

Bienen sammeln Mannas; da das Vorkommen von Melecitose im Manna der Douglasfichte erwiesen ist, so ist die Gegenwart von Melecitose im Honig erklärlich. In zwei Mustern aus Port-Royal (Pennsylvania) waren 24,2 bzw. 27,9%⁵⁾. 6 kg vom Honigtau befallene Blätter von *Populus niger* lieferten durch Waschen mit Wasser einen Sirup mit 55 g Trocken-

¹⁾ Sven Odén, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 15 [1918]; Chem. Centrbl. **1919**, III, 540.

²⁾ Kurt Heß u. Ernst Meßmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 522 [1921].

³⁾ Sven Odén, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 15 [1918]; Chem. Centrbl. **1919**, III, 541.

⁴⁾ C. S. Hudson u. S. F. Sherwood, Journ. of Amer. chem. Soc. **40**, 1456 [1919]; Chem. Centrbl. **1919**, I, 659.

⁵⁾ C. S. Hudson u. S. F. Sherwood, Journ. of Amer. Chem. Soc. **42**, 116–125 [1920]; Chem. Centrbl. **1920**, II, 706.

gewicht, aus dem 22 g krystallisierte Melecitose gewonnen wurden. — Der Honigtau scheint weniger ein Exsudat der Blätter als ein Exkret der Blattläuse zu sein¹⁾.

Darstellung: Zur Isolierung der krystallinischen Bestandteile werden 32 g gepulverte Douglastannenmanna mit 300 ccm absolutem Alkohol 48 Stunden bei 25° digeriert. Der unlösliche Rückstand wird in 25 ccm Wasser gelöst, entfärbt und mit 25 ccm absolutem Alkohol versetzt. Nach 12stündigem Stehen auf Eis erhält man 15 g reinweiße Krystalle.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch pentosezerstörende Bakterien nicht vergoren²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rhombische Krystalle, Platten oder Stäbe. Die Refraktionsindices für Na-Licht $\alpha = 1,540$, $\beta = 1,548$, und $\gamma = 1,550$. In parallel polarisiertem Licht ist die Doppelbrechung der Platten schwach, die Farben sind leuchtende Graus der ersten Ordnung. Der Axialwinkel $2E_D$ ist größer als 85°, und der Charakter ist negativ. Die Orientierung ist $X = a$, $Y = b$ und $Z = c$ ³⁾.

Gentianose (Bd. II, S. 435; Bd. VIII, S. 230).

Vorkommen: Aus den frischen Wurzeln der wildwachsenden *Gentiana purpurea* in reiner Form isoliert; in der wildwachsenden vom Kl. St. Bernhard stammenden Pflanze, doppelt so viel wie in der kultivierten⁴⁾. In den frischen Wurzeln verschiedener Gentianaarten und zwar *Gentiana lutea* L., *Gentiana asclepiadea* L., *Gentiana punctata* L., *G. purpurea* L., konnte Gentianose neben Rohrzucker nachgewiesen werden^{5) 6)}.

Physiologische Eigenschaften: Unter dem Einfluß eines Fermentes, das Gentiobiase (Emulsin) genannt wird, wird die Gentianose in Rohrzucker und Glucose gespalten. Dasselbe Ferment bewirkt auch die Synthese der Gentianose aus Rohrzucker und Glucose^{5) 7)}.

Anhydrotetrasaccharide.

Tetraglucosan.⁸⁾

Mol.-Gewicht: 684,35.

Zusammensetzung: $(C_6H_{10}O_5)_4 + 2 H_2O$.

Bildung: Beim Erhitzen von Glucosan mit Zinkchlorid auf 135° unter gewöhnlichem Druck. Entsteht auch beim Erhitzen von Glucose unter gewöhnlichem Druck mit etwas Zinkchlorid auf 180°⁹⁾.

Eigenschaften: Amorph, hygroskopisch, von fadem Geschmack. $[\alpha]_D$ in 2,97 proz. wässriger Lösung = + 80,81°; in 4,35 proz. Lösung + 82,76°. — Gleicht den Dextrinen, wird aber durch Jod nicht gefärbt und gibt in wässriger Lösung keine Fällungen mit Natriumsulfat, Bleiacetat, Gallussäure oder Bromwasser. — Reagiert nicht mit Phenylhydrazin, rötet nicht mit fuchsin-schweflicher Säure, wird durch anhaltendes Kochen mit Wasser nicht verändert. — Beim Kochen mit Schwefelsäure entsteht Glucose. Beim Kochen mit Oxalsäure scheinen neben viel Glucose auch Disaccharide zu entstehen.

Derivate: Octaacetat⁹⁾ $C_{40}H_{58}O_{28}$. — Krystalle aus Amylalkohol, Schmelzpunkt 84—85°.

Octabenzooat⁹⁾ $C_{80}H_{72}O_{28}$. — Krystalle aus Amylalkohol, Schmelzpunkt 109—110°.

¹⁾ Georges Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **169**, 873—874 [1919].

²⁾ E. B. Fred, W. H. Peterson u. Andrey Davenport, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 175 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 670.

³⁾ Edgar T. Wherry, Journ. of Amer. Chem. Soc. **42**, 125—128 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 757.

⁴⁾ Marc Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **10**, 62—66 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 720.

⁵⁾ Marc Bridel, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **83**, 24—25 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 470.

⁶⁾ Marc Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **21**, 306 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 387.

⁷⁾ Em. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. **171**, 11—15 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 376.

⁸⁾ Amé Pictet u. Jacques Pictet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **173**, 158 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 822.

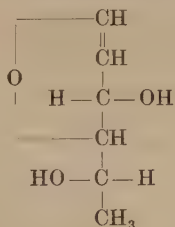
⁹⁾ Amé u. Jacques Pictet, Helv. chim. acta **4**, 788 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 404.

Tetralävoglucosan.¹⁾

Mol.-Gewicht: 648,32.

Zusammensetzung: $(C_6H_{10}O_5)_4$.**Bildung:** Beim Erhitzen von Lävoglucosan mit Zinkchlorid auf 140° unter gewöhnlichem Druck.**Eigenschaften:** Amorph, nicht hygroskopisch; $[\alpha]_D = +111,9^\circ$. — Weitere Eigenschaften wie bei Tetraglucosan. $[\alpha]_D = +102,2^\circ$ bei $c = 2,35$. — Depolymerisiert sich bei der Destillation unter 15 mm in geringer Menge zu Lävoglucosan²⁾.Durch Erhitzen von äquimolekularen Mengen von Glucosan und Lävoglucosan mit Zinkchlorid auf 140° entsteht ein tetrameres amorphes Produkt von fadem Geschmack, mit $[\alpha]_D = +74,32^\circ$).**Derivate:** Octaacetat²⁾ $C_{40}H_{58}O_{28}$. — Kubische Krystalle aus verdünntem Alkohol, Schmelzpunkt $154\text{—}155^\circ$.**Octabenzooat²⁾** $C_{80}H_{72}O_{28}$. — Krystalle aus Alkohol, Schmelzpunkt $145\text{—}146^\circ$.**Abkömmlinge der einfachen Zuckerarten.****Abkömmlinge der Monosaccharide (Bd. VIII, S. 234).****Rhamnal.³⁾**

Mol.-Gewicht: 130,1.

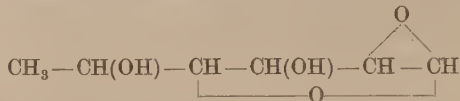
Zusammensetzung: $C_6H_{10}O_3$. Entsprechend 55,36% C und 7,75% H.**Darstellung:** 10 g Diacetyl-rhamnal werden mit 20 g reinem Barythydrat in 100 ccm Wasser geschüttelt, wobei bald Lösung stattfindet. Nach 15stündigem Stehen bei $5\text{—}10^\circ$ wird die Flüssigkeit mit Kohlensäure bei 60° gesättigt, das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft und dreimal mit je 100 ccm warmem Alkohol ausgelaugt. Die vereinigten Laugen enthalten das Rhamnal, das nach Verdampfen des Lösungsmittels als von Sirup durchsetzte Krystallmasse zurückbleibt. — Es läßt sich durch Destillation bei 1—2 mm Druck aus einem Bad von $120\text{—}140^\circ$ als farblose Krystallmasse erhalten. — Dabei muß man aber durch passende Kühlung dafür sorgen, daß nicht durch Sublimation Verluste entstehen. — Man krystallisiert dann aus der 3—4fachen Menge Benzol um. — Ausbeute 55—65% der Theorie.**Physikalische und chemische Eigenschaften:** Millimeterlange, schneeweiße, spießige Nadeln, die zu Konglomeraten verwachsen sind, oder flache Prismen. Schmelzpunkt $74\text{—}75^\circ$, nachdem schon bei 71° schwaches Sintern eingetreten ist. — Die Schmelze krystallisiert beim Erkalten wieder. Sehr leicht löslich in Wasser, Methyl, Äthyl und Propylalkohol, Pyridin und Essigester, etwas schwerer in Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Petroläther. Schmeckt kühlend und bitter.

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+4,67^\circ \cdot 1,9038}{1 \cdot 1,016 \cdot 0,1922} = +45,5^\circ \text{ in Wasser.}$$

¹⁾ Amé Pictet u. Jacques Pictet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **173**, 158 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 822.²⁾ Amé u. Jacques Pictet, Helv. chim. acta **4**, 788 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 404.³⁾ Max Bergmann u. Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 448 [1921].

Gegen Alkalien ist Rhamnal ziemlich beständig und färbt sich erst beim Kochen schwach gelb. Viel empfindlicher ist es gegen stärkere Säuren, von denen es unter Abscheidung eines orangegefärbten ätherlöslichen Öles von eigenartigem Geruch zersetzt wird. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180—190° tritt keine bemerkbare Veränderung ein, erst bei 200° erfolgt Zersetzung. — Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert, fuchsin-schweifige Säure nur recht langsam gerötet. — Ein mit Rhamnal befeuchteter Fichtenspan färbt sich in Salzsäuredämpfen sofort dunkelgrün. — Chlor, Brom und Jod werden addiert.

Wird mit Benzopersäure zu einem Stoff mit äthylenoxydartiger Struktur oxydiert.



Derselbe geht dann mit Wasser in Rhamnose über. — Die Ausbeute bei dieser Umwandlung ist 75° der Theorie.

Derivate: **Diacetylramnal** $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Mol.-Gewicht 214,16. Zur eisgekühlten Lösung von 50 g Acetobromramnose in 500 cem 50 proz. Essigsäure fügt man 100 g Zinkstaub auf einmal und schüttelt 2½—3 Stunden bei —10 bis —15°, bis alles Halogen abgespalten ist. Dann wird filtriert, mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und mit insgesamt 500 cem Chloroform viermal ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge werden mit Bicarbonat, dann mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Chlorealcium unter vermindertem Druck verdampft. — Der Rückstand ist ein Gemisch, das zum Teil krystallisiert. Das Ganze wird der Destillation im Hochvakuum unterworfen. — Bei 0,3—0,5 mm und einer Badtemperatur von 100—120° geht das Diacetat als farblose Flüssigkeit von der Konsistenz des Olivenöls über. Ausbeute gewöhnlich 16—18 g entsprechend 54—55% der Theorie. — Im Destillierkolben verbleibt ein beträchtlicher Rückstand, der in der Hauptsache aus β -Triacetylramnose besteht.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+10,38^\circ \cdot 3,5563}{1 : 1,526 \cdot 0,3824} = +63,25^\circ \text{ in Acetylentetrachlorid.}$$

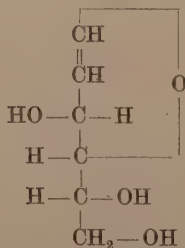
In dem mit Brom entstehenden Dibromid läßt sich ein Teil des Halogens bei der Behandlung mit Silbercarbonat und Methylalkohol durch Methoxyl ersetzen. Das vermutlich entstandene Diacetat des Methylramnosid-2-bromhydrins



kann unschwer in schön ausgebildeten Krystallen gewonnen werden. — Löst sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, selbst in Petroläther leicht auf. Von Wasser wird es nur wenig aufgenommen. Der Geschmack ist widerlich bitter. — Es addiert Brom und Chlor, dagegen nicht Jod. Nach alkalischer Verseifung reduziert es Fehlingsche Lösung. Gegen Säure ist es sehr empfindlich und wird davon rasch unter Dunkelfärbung zersetzt. Ein mit dem Diacetat getränkter Fichtenspan färbt sich in Salzsäuredämpfen sofort tief dunkelgrün. Beim Kochen mit Wasser wird eine Acetylgruppe abgespalten.

Glucal¹⁾ (Bd. VIII, S. 234).

Konstitution:



¹⁾ Max Bergmann u. Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 450 [1921].

Vorkommen: R. Feulgen¹⁾ nimmt an, daß in der Thymussäure sowie in der Nucleinsäure keine Hexosegruppe, sondern ein dem Glucal nahestehender Körper vorliegt.

Darstellung: Für die Gewinnung von reinem Glucal ist die Abspaltung der Acetyle aus dem Triacetat mittels Ammoniak der Barytverseifung vorzuziehen. Nicht nur weil sie in der Ausführung bequemer ist, sondern weil sie mit quantitativer Ausbeute ein reines Produkt liefert, das frei ist von reduzierenden Beimengungen. — Die Bildung reduzierender Nebenprodukte scheint auch auszubleiben, wenn man statt mit wässerigen mit alkoholischen Alkalien arbeitet. — 5 g Triacetylglucal werden mit der 10fachen Menge wasserfreiem Methylalkohol übergossen, der zuvor bei 0° mit trockenem Ammoniakgas gesättigt ist. Sofort erfolgt völlige Lösung. Man bewahrt sie über Nacht bei Zimmertemperatur auf, verdampft unter vermindertem Druck das Lösungsmittel und erhitzt den zurückbleibenden farblosen Sirup bei 0,1—0,3 mm 4—6 Stunden in einem Bad von 100—105°. — Der hinterbleibende klare zähe Rückstand soll dann frei von Stickstoff sein. Beim Reiben mit einem Glasstab beginnt er bald zu krystallisieren, besonders wenn man Impfkristalle einträgt. Bei gut verlaufener Operation und wenn man sorgfältig Feuchtigkeit ausschließt, erstarrt schließlich alles krystallinisch.

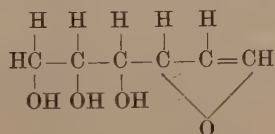
Physiologische Eigenschaften: Ist ungiftig. Intravenös injiziert beeinflußt Blutdruck und Atmung nicht. Bei stetiger intravenöser Zufuhr von 0,9 g pro kg und Stunde, erscheint ein Teil im Harn. — Durch Hefe und *Bacillus coli* wird nicht zerlegt²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: An der Luft zieht das krystallinische Glucal rasch Wasser an und zerfließt. — Ebenso zerfließt es in den meisten Lösungsmitteln, besonders wenn sie Wasser enthalten. — Am besten eignet es sich zur Umkrystallisierung nach Chloressigsäure-äthylester, aber auch hier mißlingt häufig die Operation.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,74 \cdot 2,1111}{1 \cdot 1,027 - 0,2128} = -7,2^\circ \text{ in Wasser.}$$

Das getrocknete Präparat schmilzt gegen 60° zu einem von Blättchen durchsetzten farblosen Sirup, der häufig beim Erkalten freiwillig wieder erstarrt. Krystallisiert in Nadeln oder bildet auch derbere, vielseitige Gebilde. Schmeckt schwach kühlend bitter. Löst sich leicht in Wasser, Methyl, Äthyl, Amyl und Propylalkohol, Pyridin, Aceton, warmem Phenol, Eisessig und Aceton, Acetaldehyd, dagegen schwer in Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. Von warmem Chloressigsäureäthylester wird es reichlich aufgenommen und fällt beim Erkalten je nach dem Gehalt der Lösung erst ölig oder allmählich krystallinisch aus. Fehlingsche Lösung wird höchstens in Spuren reduziert, ammoniakalische Silberlösung in der Wärme kaum gefärbt. Brom wird rasch addiert.

Beim Erwärmen mit Alkali tritt höchstens eine geringe gelbe Färbung ein. — Ein mit Glucallösung befeuchteter Fichtenspan färbt sich lebhaft grün, wenn man ihn in Salzsäuredämpfe bringt. Reines Glucal ist empfindlich gegen Säuren und wird davon rasch unter Abscheidung grüngrauer Flocken zersetzt. Gleichzeitig tritt ein eigenartiger Geruch auf. Ist die Glucallösung verdünnt, so bemerkt man nur eine starke dunkle Färbung. Bewahrt man Glucal mit sehr verdünnter Salzsäure einige Zeit auf, so tritt allmählich zunehmendes Reduktionsvermögen für Fehlingsche Lösung auf. Bei der Behandlung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid wird das Triacetat in einer Ausbeute von mehr als 80% zurückerhalten. — Bei der Behandlung mit Benzopersäure entsteht Anhydromannose, die nicht isoliert werden kann und mit Wasser in Mannose übergeht³⁾. — Gibt mit starken Mineralsäuren eine kohlige, schwarze Masse, mit starken Alkalien färbt es sich gelb²⁾. In wässriger Lösung auf Zusatz von HCl oder H₂SO₄ entsteht ein grüner Niederschlag. Mit dieser Reaktion ist noch 1 g Glucal in 1000 ccm Urin nachzuweisen. — Färbt fuchsinschweflige Säure. Absorbiert kräftig Jod und Brom. — Reduziert Fehlingsche und Hainesche Lösung. Mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid liefert es Triacetylglucal. — Glucal soll nach Balcar²⁾ folgende Struktur besitzen:



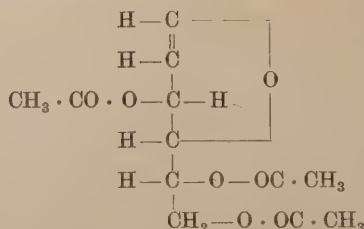
Diese Ansicht von Balcar ist nach den Arbeiten von Bergmann unrichtig.

¹⁾ R. Feulgen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **92**, 154 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 791; Zeitschr. f. physiol. Chemie **100**, 241 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 450.

²⁾ J. O. Balcar, Journ. of Biolog. Chem. **26**, 163—171 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 666.

³⁾ Max Bergmann u. Herbert Schotte, Berichts d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 452 [1921].

Derivate: Triacetylglucal¹⁾. Bd. VIII, S. 235.



8,5 g 3, 5, 6-Triacetyl(1, 2)dichlorglucose werden mit 150 ccm Essigsäure und 30 g Zn-Staub 12 Stunden geschüttelt. Man dampft das Filtrat im Vakuum bis zur beginnenden Krystallisation ein, versetzt mit entwässertem Na_2SO_4 und extrahiert das Diacetylglucal mit Äther. Aus Alkohol oder aus Alkohol + Petroleumäther werden Krystalle vom Schmelzpunkt 55° gewonnen²⁾. Bei der Einwirkung von Ozon entsteht d-Arabinose¹⁾. — Aus Triacetylglucal läßt sich d-Glucosazon erhalten wie folgt¹⁾. — Eine gutgekühlte Lösung von 5 g Triacetylglucal in 10 ccm Chloroform wird mit einer Mischung von 3 g Brom in 50 ccm Chloroform solange versetzt, bis die Flüssigkeit eine bleibende, schwach gelbe Färbung zeigt. Um die Hälfte des Broms gegen den Rest der Essigsäure auszutauschen, fügt man sofort 6–7 g feingepulvertes Silberacetat zu und schüttelt etwa 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur. Die von den Silbersalzen abgesaugte Lösung wird unter vermindertem Druck verdampft, wobei ein zäher Sirup zurückbleibt, der in Hochvakuum von dem Chloroform völlig befreit wird. — Das Präparat enthält ein Gemisch der Stereoisomeren von Tetraacetylglucose-2-bromhydrin. — 5 g des Sirups werden mit 200 ccm $\frac{1}{20}$ n-Salzsäure 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei schon im Laufe der ersten Stunde klare Lösung eintritt. — Die salzsaure Lösung gibt beim Verseifen mit 30 g krystallisiertem Natriumacetat und 10 g Phenylhydrazinhydrochlorid einen amorphen Niederschlag. — Die Mutterlauge gibt nach 3stündigem Erwärmen im Wasserbade Phenylglucosazon¹⁾.

Triacetylhydroglucal $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_7$ (274,14).

Die Reduktion des Triacetyl-glucals durch Wasserstoff läßt sich sowohl mit Palladiumchlorür und Gummi arabicum in alkoholischer Lösung, wie mit Platinmohr in essigsaurer Lösung bewerkstelligen. — Da im ersten Fall der Katalysator nach ziemlich kurzer Zeit versagt, während er im zweiten Fall beim Gebrauch sogar wirksamer wird, so ist letzteres Verfahren vorzuziehen.

30 g Triacetyl-glucal werden in 40 ccm Eisessig oder 50 proz. Essigsäure mit 2,5 g Platin, das nach Löw-Willstätter³⁾ dargestellt ist, in einer Wasserstoffatmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, bis ungefähr $2\frac{1}{2}$ l Wasserstoff verschwunden sind und keine Absorption mehr stattfindet. Je nach der Qualität des Katalysators erreicht man das in $1\frac{1}{2}$ –6 Stunden. — Man läßt nun das Platin absitzen, dekantiert die klare farblose Lösung und verdampft bei 10–20 mm Druck. Das zurückbleibende Öl wird mit Äther aufgenommen, diese Lösung mit einer Lösung von Bicarbonat und dann mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat, verdampft. — Dabei bleibt ein farbloses Öl zurück. — Dieses läßt sich unter 0,5 mm Druck aus dem Ölbad destillieren, wobei die Hauptmenge bei einer Badtemperatur von 160 – 165° übergeht. Die Ausbeute beträgt bei raschem Destillieren 27 g und im Siedegefäß bleiben nur einige Gramm eines schwach gelb gefärbten Sirups, der in der Kälte glasig hart wird. — Wird dagegen die Destillation langsam ausgeführt, so steigt die Menge des Rückstandes, offenbar weil bei der hohen Temperatur eine langsame Zersetzung des ursprünglichen Produktes eintritt. Das Drehungsvermögen der Substanz beträgt $[\alpha]_D^{17} = +35^\circ$ (rund). Die Substanz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und wird durch Chlornatrium wieder als Öl gefällt. Es reduziert die Fehlingsche Lösung kaum, färbt sich nicht beim Kochen mit Alkalien und Säuren und addiert in Chloroformlösung kein Brom mehr.

Hydroglucal $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ (148,1). Es wird am bequemsten durch Verseifung des Triacetylderivats mit Baryt dargestellt und man verwendet dafür am besten die nichtdestillierte Acetylverbindung.

¹⁾ Emil Fischer, Max Bergmann u. Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 510 [1920].

²⁾ Percy Brigl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **116**, 1 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 14.

³⁾ Löw, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 289 [1890]. — Richard Willstätter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 1472 [1912].

30 g der letzteren werden mit einer Lösung von 75 g reinem krystallisierten Bariumhydroxyd in 800 ccm Wasser bis zur Lösung geschüttelt und etwa 10 Stunden im Brutraum aufbewahrt. Zum Schluß erwärmt man noch etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade und leitet in der Hitze Kohlensäure bis zur völligen Fällung des überschüssigen Baryts ein. — Schließlich wird die heiße Flüssigkeit filtriert, unter stark vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand wiederholt mit je 100 ccm absolutem Alkohol ausgekocht, wobei das Bariumacetat zurückbleibt. Man verdampft die alkoholische Lösung und nimmt den Rückstand nochmals mit 20 ccm absolutem Alkohol auf. — Versetzt man die Lösung mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung und fügt einige Impfkriställchen zu, so beginnt sehr bald die Abscheidung des Hydroglucals in farblosen sechseckigen Prismen oder Plättchen, die manchmal einige Millimeter Durchmesser haben. — Die Gesamtausbeute beträgt in der Regel 12 g oder 74% der Theorie.

Zur Reinigung wird mehrmals in derselben Weise umkrystallisiert. Zur optischen Bestimmung dient eine wässrige Lösung: 0,1337 g Substanz (4 Stunden unter 1 mm Druck über Phosphorpentoxyd bei 56° getrocknet), Gesamtgewicht der wässrigen Lösung 1,3492 g spez. Gewicht 1,021, Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1,65° nach rechts. $[\alpha]_D^{20} = +16,31^\circ$. — Die Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig ergab 162, während die Theorie 148,1 verlangt.

Das Hydroglucal schmilzt bei 86—87°. Es schmeckt schwach süß und ist so hygroscopisch, daß es an der Luft rasch zerfließt. Es löst sich leicht in Wasser, Methyl, Äthylalkohol, Eisessig und Aceton, dagegen schwer in Essigäther, Benzol, Petroläther, Ligroin, Chloroform und Äther. Bei 1 mm Druck destilliert es größtenteils unverändert und geht bei einer Badtemperatur von 195—205° über. — Das Destillat erstarrt bei eintägigem Stehen krystallinisch. Es reduziert Fehlingsche Lösung auch beim Kochen nicht und wird ebensowenig durch heiße Alkalien gefärbt, dagegen reduziert es eine möglichst neutrale ammoniakalische Silberlösung beim längeren Erwärmen auf dem Wasserbade unter Bildung eines Silberspiegels. Die Erscheinung tritt aber langsamer ein als beim Mannit. — Es färbt die fuchsin-schweiflige Säure nicht. Ebensowenig entfärbt es wässrige Bromlösung.

Aus allen diesen Reaktionen geht hervor, daß der ungesättigte Charakter und die Aldehydfunktion des Glucals durch die Reduktion ganz verschwunden sind.

Hydroglucal wird beim Kochen mit Wasser und Salzsäure nicht verändert. Bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht wieder Triacetylhydroglucal.

Glucalhydrobromid-diacetat¹⁾ $C_{10}H_{15}O_6Br$, Mol.-Gewicht 311,1. Entsteht bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure in Eisessiglösung auf Triacetylglucal, wobei letzteres ein Mol. Bromwasserstoff aufnimmt, aber gleichzeitig ein Acetyl- abgespalten wird. — Für seine Bereitung werden 10 g Triacetylglucal mit 60 g käuflicher, bei 0° gesättigter Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig (Kahlbaum) übergossen, kurze Zeit bis zur völligen Lösung geschüttelt und 5—5½ Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Dabei tritt manchmal, aber nicht immer, eine dunkelviolette Färbung auf, über deren Ursache nichts Näheres bekannt ist. Die Flüssigkeit wird mit 150 ccm Äther verdünnt in 300 ccm Eiswasser gegossen und kräftig durchgeschüttelt. Nach Abheben des Äthers wird die wässrige Schicht nochmals mit 150 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen enthalten viel Essigsäure und auch etwas Bromwasserstoff. Deshalb werden sie nach Waschen mit etwa 50 ccm Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat durch Schütteln mit Silberacetat vom Bromwasserstoff befreit. Der größte Teil der Essigsäure läßt sich nunmehr mit in wenig Wasser aufgeschlämmten Calciumcarbonat neutralisieren, doch ist sie erst nach 3 tägigem Stehen im Vakuum-Exsiccator vollkommen verschwunden. — Währenddessen erstarrt das rückständige Öl zu einer festen Krystallmasse. Die Rohausbeute beträgt 8,5 g, die, in etwa 13 ccm schwach erwärmtem Benzol gelöst, durch die gleiche Menge Petroläther in feinen Nadeln wieder abgeschieden wird. Nunmehr beträgt die Ausbeute an dem schon ziemlich reinen, aber noch etwas gelb gefärbten Produkt 6 g oder 52% der Theorie. — Zur völligen Reinigung wird es noch 2—3 mal auf dieselbe Weise umkrystallisiert. — Der Körper zeigt in verschiedenen Lösungsmitteln Mutarotation: 10 Minuten nach der Auflösung in Acetylen-tetrachlorid war:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+7,38^\circ \cdot 4,0999}{1 \cdot 1,600 \cdot 0,4073} = +46,4^\circ$$

¹⁾ Emil Fischer, Max Bergmann u. Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 526 [1920].

und nach 15 Stunden $[\alpha]_D^{19} = +38,8^\circ$. — Nochmals aus Benzol und Petroläther umgelöst: $[\alpha]_D^{17} = +46,9^\circ$ nach 8 Minuten. — Endwert nach 15 Stunden $[\alpha]_D^{17} = +39,0^\circ$. — In Chloroformlösung

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+7,24^\circ \cdot 3,3110}{1 \cdot 1,495 \cdot 0,3300} = +48,58^\circ$$

nach 10 Minuten und der Endwert $[\alpha]_D^{16} = +43,74^\circ$ war nach 30 Stunden erreicht. In absolut alkoholischer Lösung war nach 3 Minuten:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+3,37^\circ \cdot 1,9972}{1 \cdot 0,8314 \cdot 0,2029} = +39,9^\circ.$$

Der Endwert betrug nach 90 Stunden $[\alpha]_D^{17} = +34,1^\circ$. — Wurde zu einer Lösung von etwa 0,2 g desselben Präparates in 1,9 ccm absolutem Alkohol 0,3 ccm trockenes Pyridin hinzugefügt, so wurde die Konstanz des Drehungsvermögens bereits nach etwa 3 Stunden erreicht. — Aus einer solchen Lösung läßt sich, auch nach Erreichung des Endwertes der Drehung, durch Verdunsten von Alkohol und Pyridin im Vakuum-Exsiccator das krystallisierte Präparat mit recht befriedigender Ausbeute zurückgewinnen. Es erweist sich in jeder Beziehung als unverändert und zeigt auch bei der optischen Untersuchung wieder Mutarotation mit den oben angegebenen Werten der Anfangs- und Enddrehung. — Es schmilzt bei $99-100^\circ$ zu einem farblosen Öl, das in der Kälte nicht wieder erstarrt. Bei längerem Erhitzen auf 100° färbt sich die geschmolzene Masse langsam unter schwacher Gasentwicklung dunkel, und bei höherer Temperatur verkohlt sie. Schon nach längerem Stehen bei einigermaßen hoher Zimmertemperatur verwandelt sich die Substanz, selbst wenn sie ganz rein ist, allmählich in eine schwarze Gallerte¹⁾.

Der Körper löst sich in etwa 12 Teilen kochendem Wasser und fällt beim Erkalten zunächst als Öl wieder aus, krystallisiert aber langsam. — Er reagiert gegen Lackmus fast neutral und schmeckt sehr bitter. — Beim Kochen mit einer verdünnten Lösung von Silbernitrat tritt langsame Abscheidung von Bromsilber ein. — Mit Alkalien erfolgt in der Wärme erst Gelb-, dann Braunfärbung. — Heiße Fehlingsche Lösung wird stark reduziert. Von Mineralsäuren wird die Verbindung rasch unter Braunfärbung und Abscheidung amorpher Flocken zersetzt. Daß die Substanz noch eine freie Hydroxylgruppe enthält, zeigt die Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin, bei der noch eine dritte Acetylgruppe aufgenommen wird.

Glucal-hydrobromid-triacetat²⁾ $C_{12}H_{17}O_7Br = C_6H_8O_6(C_2H_3O)_3Br = 353,12$. — 2 g des Diacetats werden in 2,7 ccm trockenem Pyridin gelöst und zu der abgekühlten Lösung 1,5 g ($2\frac{1}{2}$ Mol.) Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Nach etwa 24 Stunden wird die schwach gefärbte Lösung in 20 ccm Eiswasser gegossen. Das anfangs ausfallende Öl erstarrte beim Verreiben bald. Die Ausbeute am Rohprodukt beträgt 2 g. Es wird in 10 ccm warmem Alkohol gelöst. Auf Zusatz von wenig Wasser krystallisiert es in schönen Prismen. — Beim Verdunsten der Mutterlauge lassen sich noch weitere Mengen gewinnen, so daß die Gesamtausbeute 1,7 g beträgt, das sind 75% der Theorie. — Das aus Alkohol umgelöste Produkt zeigt in Acetylen-tetrachlorid folgendes Drehungsvermögen:

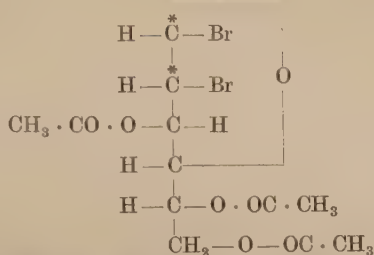
$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+8,78^\circ \cdot 3,000}{1 \cdot 1,580 \cdot 0,3068} = +54,34^\circ$$

Zeigt keine Mutarotation. — Schmelzpunkt nicht ganz scharf von $82-85^\circ$, erstarrt beim Abkühlen und Reiben wieder krystallinisch. — Von Alkohol wird es namentlich in der Wärme leicht aufgenommen, ebenso von Äther, Aceton, Chloroform, Eisessig und Essigäther, weniger von heißem Petroläther. — Selbst in heißem Wasser sehr schwer löslich. — Krystallisiert meist in Prismen. — Addiert kein Brom mehr und gibt die Fichtenspanreaktion nicht. Beim Erwärmen mit Alkali erfolgt erst Gelb-, dann Braunfärbung. Auch gegen Fehlingsche Lösung verhält es sich wie das Diacetat, ist aber im Gegensatz dazu fast geschmacklos. Das hängt vielleicht mit seiner geringen Löslichkeit in Wasser zusammen.

¹⁾ Emil Fischer, Max Bergmann u. Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 526 [1920].

²⁾ Emil Fischer, Max Bergmann u. Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 527 [1920].

Triacetyl-glucal-dibromid¹⁾. Mol.-Gewicht: 432,03. Zusammensetzung $C_{12}H_{16}O_7Br_2$. Die Struktur ist



Es enthält zwei mit Sternchen bezeichnete asymmetrische Kohlenstoffatome mehr als Glucal oder Triacetylglucal.

Triacetylglucal addiert in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, sofort zwei Atome Brom und beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein dickes, leicht veränderliches Öl zurück. — Es ist ein Gemisch verschiedener Dibromide, von denen eins unter besonderen Bedingungen krystallisiert erhalten werden konnte. Das gelang, als eine Lösung von 10 g Triacetyl-glucal in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit einer Mischung von gleichen Teilen Brom und Tetrachlorkohlenstoff im Überschuß versetzt wurde. — Beim Verdunsten des Lösungsmittels unter vermindertem Druck aus einem Bade von 40° ging mit dem Tetrachlorkohlenstoff das überschüssige Brom fort und es hinterblieb ein farbloser Sirup, der in Äther gelöst wurde. Nach Verdampfen dieser Lösung schieden sich dann hübsche, meist zu Büscheln vereinigte farblose Nadeln aus. — Die Ausbeute schwankt, stieg aber bis zu 30% der Theorie. — Solange Impfkristalle vorhanden waren, gelang es, das krystallisierte Dibromid regelmäßig wieder zu gewinnen. Aber bei einer mehrwöchigen Unterbrechung der Arbeit waren sämtliche Präparate verdorben und seitdem ist die Krystallisation nicht mehr möglich gewesen.

Trotz seiner schönen Eigenschaften ist das Präparat nicht einheitlich, denn es wechselt sein Drehungsvermögen je nach den Bedingungen der Krystallisation. — Außerdem enthält es in verhältnismäßig kleinen Mengen einen Stoff, der viel schwerer löslich ist und nicht Nadeln, sondern kompakte Krystalle bildet. — Der Hauptteil des Präparates besteht aus Nadeln und schmilzt bei 116—117° (korr. 117—118°). — Es löst sich leicht in Benzol, Chloroform und warmem Aceton, erheblich schwerer in Äther, aus dem es aber leicht krystallisiert. Durch Petroläther wird das Dibromid aus allen Lösungsmitteln abgeschieden.

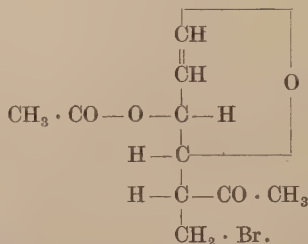
Triacetyl-glucal-dichlorid²⁾ $C_{12}H_{16}O_7Cl_2 = C_6H_7O_4(C_2H_3O)_3Cl_2 = 343,11$. — Enthält 20,67% Chlor. Konstitution siehe bei Dibromid. Eine Lösung von 10 g Triacetylglucal in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff wird in Eis-Kochsalz-Gemisch abgekühlt, und trockenes Chlor in geringem Überschuß eingeleitet. Verdampft man dann unter geringem Druck aus einem Bade von 35—40°, so bleibt ein farbloser Sirup, der rasch krystallisiert. Es wird in 25 ccm warmem Äther gelöst, durch starke Abkühlung im Kältegemisch wieder zur Krystallisation gebracht, dann abgesaugt und abgepreßt. — Ausbeute 10 g. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Äther erhält man ein Präparat, das für alle weiteren Operationen genügend rein ist und dessen Menge ungefähr 7,3 g oder 60% der Theorie beträgt. Das Präparat scheint trotz seines schönen Aussehens nicht einheitlich zu sein, sondern wie das Dibromid aus einem wechselnden Gemisch stereoisomerer Formen zu bestehen. — Darauf deutet das Schwanken der Drehung in Acetylentetrachlorid (+ 173° — bis + 199,7°). Der Schmelzpunkt ist ebenfalls unscharf bei 92—94°, ändert sich beim Umkrystallisieren nicht mehr. — Das Dichlorid ist selbst in heißem Wasser nur sehr wenig löslich; es scheidet sich daraus beim Erkalten wieder ölig aus. Die wässrige Lösung reagiert sauer auf Kongorot und schmeckt stark bitter. — Es löst sich leicht in Aceton, Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, ebenso in warmem Äther und warmem Alkohol, aus denen es beim starken Abkühlen leicht krystallisiert. — In Petroläther ist es schwer löslich und wird dadurch aus den anderen Lösungsmitteln gefällt. — Aus Äther krystallisiert er in der Regel in kleinen Nadeln, die warzenförmig verwachsen sind. Die Lösung des Dichlorids in Aceton oder Alkohol gibt beim Erwärmen mit Silbernitratlösung

¹⁾ Emil Fischer, Max Bergmann u. Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 528 [1920].

²⁾ Emil Fischer, Max Bergmann u. Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 530 [1920].

rasch einen Niederschlag von Chlorsilber. Es reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme stark. — Im Gegensatz zu dem leicht zersetzlichen Dibromid ist es ziemlich haltbar.

Diacetyl-glucal-6-bromhydrin¹⁾ $C_{10}H_{13}O_3Br$. Mol.-Gewicht 293,1. Enthält 27,27% Brom. — Konstitution:



Es bildet sich bei der Behandlung der Acetodibromglucose mit Zink und Essigsäure. 10 g Acetodibromglucose werden in 400 ccm warmem Eisessig gelöst und zu der auf 22–24° abgekühlten Flüssigkeit 50 g Zinkstaub gegeben. Man schüttelt die Aufschlämmung 2 Stunden bei dieser Temperatur, bis der ätherische Auszug einer mit Wasser verdünnten Probe kein leicht abspaltbares Brom mehr enthält. Die verhältnismäßig großen Mengen von Eisessig und Zinkstaub sind notwendig, um das Dibromid in Lösung zu halten und damit die Reduktion in der angegebenen Zeit beendet wird. — Nach erfolgter Reduktion wird von den Zinkverbindungen abfiltriert und die Eisessiglösung aus einem Bade von nicht mehr als 35–40° im guten Vakuum verdampft. — Der Rückstand wird mit Wasser gefällt und ausgeäthert, die ätherischen Auszüge durch Schütteln mit Kaliumcarbonat neutralisiert, mit Wasser gewaschen und schließlich unter vermindertem Druck verdampft. Es hinterbleibt ein Öl, dessen Hauptmenge beim Impfen rasch erstarrt. Zur Reinigung wird die von Öl durchsetzte Krystallmasse in 15 ccm Alkohol gelöst. Beim Abkühlen in einer Kältemischung scheiden sich wieder große Mengen Krystalle ab, die auch bei Zimmertemperatur nicht wieder in Lösung gehen, wenn man allmählich noch 20 ccm Wasser zusetzt. Die Ausbeute an diesem Produkt beträgt 5 g oder 70% der Theorie. Nach dreimaligem Umkrystallisieren ist die Substanz rein und schmilzt dann nach vorherigem Sintern bei 44–45°. Will man sie in schönen Nadeln erhalten, so muß man mehr Alkohol zur Lösung verwenden und durch behutsamen Zusatz von Wasser wieder zur Krystallisation bringen. Das Drehungsvermögen in Acetylenetetrachlorid beträgt

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{-7,11 \cdot 3,8353}{1 \cdot 1,589 \cdot 0,3989} = -43,03^\circ.$$

Ist im Gegensatz zur Aceto-dibromglucose in Äther spielend leicht löslich. Schwer löst es sich in Wasser, von dem in der Hitze etwa 150 Teile zur praktischen Lösung benötigt werden. Die Verbindung addiert in Chloroformlösung Brom, reduziert nach alkalischer Verseifung Fehlingsche Lösung stark und gibt mit einem Fichtenspan eine schöne Grünfärbung. Dagegen bleibt die Färbung der fuchsin-schweifigen Säure auch bei längerer Einwirkung aus. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abspaltung von Essigsäure.

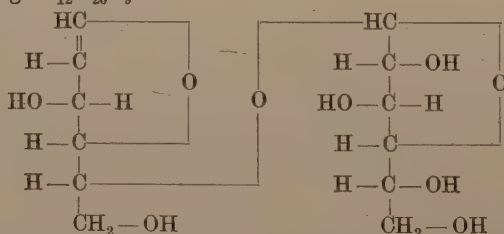
Abkömmlinge der Disaccharide (Bd. VIII, S. 235).

Cellobial.

Mol.-Gewicht: 308,22.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{20}O_9$.

Konstitution²⁾:



¹⁾ Emil Fischer, Max Bergmann u. Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 546 [1920].

²⁾ Max Bergmann u. Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1567 [1921].

Darstellung: 6 g feingepulvertes Hexaacetyl-cellobial werden mit 420 ccm 5 n-Barytwasser bei Zimmertemperatur bis zur völligen Lösung geschüttelt, was 3—4 Stunden dauert. Nachdem die Lösung noch 15 Stunden gestanden hatte, wird der Baryt genau mit Schwefelsäure gefällt und das Filtrat bei 15—20 mm zur Trockne verdampft¹⁾. Wenn der Rückstand in Alkohol gelöst und diese Lösung auf etwa 30 ccm eingeengt ist, scheidet sich beim mehrstündigen Stehen das Cellobial in mikroskopischen, farblosen, ziemlich dicken und meist zugespitzten Prismen ab. — Ausbeute etwa 2 g oder 60% der Theorie. Dieses Produkt schmilzt bei ungefähr 153°. — Der Schmelzpunkt geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol allmählich in die Höhe und bleibt nach viermaligem Umlösen bei 175—176° (korr.) konstant.

Für die Abspaltung der Essigsäure aus dem Acetat ist methylalkoholisches Ammoniak der Barytverseifung vorzuziehen; denn man erhält so nach dem Eindampfen und Auslaugen mit Essigäther in quantitativer Ausbeute ein schon fast ganz reines Cellobial¹⁾.

Physiologische Eigenschaften: Das Drehungsvermögen in wässriger Lösung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +1,0^\circ$. Es schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 175—176° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, die gegen 200° aufschäumt. — Es löst sich leichter in Wasser, viel schwerer in Alkohol und ist fast unlöslich in Äther. — Zum Unterschied von Glucal reduziert es die Fehlingsche Lösung beim kurzen Aufkochen kaum und gibt nicht die grüne Fichtenspanreaktion. — Dagegen färbt es sich beim Erhitzen mit 5 n-Salzsäure sehr rasch dunkel und scheidet einen dunklen Niederschlag ab. Bei Anwendung von 2 n-Salzsäure tritt bei 100° die Fällung erst nach einigen Minuten ein. — In wässriger Lösung entfärbt es Bromwasser. Gegen fuchsin-schweflige Säure verhält es sich ungefähr so wie das Lactal. Die Färbung tritt ein innerhalb $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ Stunden, je nach der Beschaffenheit der fuchsin-schwefligen Säure und der Konzentration der Lösung.

Derivate: Bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinmohr entsteht Hexaacetyl-hydrocellobial $C_{12}H_{16}O_9(C_2H_5O)_6$ mit $[\alpha]_D$ in Acetylentetrachlorid = $+11,2^\circ$, Schmelzpunkt 133—134°, leicht löslich in Chloroform, Acetylentetrachlorid, Benzol, Essigäther, Aceton und heißem Alkohol, schwer in Äther. — Letztere gibt bei der Verseifung mit Barytwasser Hydrocellobial $C_{12}H_{22}O_9$ mit $[\alpha]_D^{18}$ in Wasser = $+4,2^\circ$, sintert gegen 218° (korr.) und schmilzt bei 222° (korr.) zu einer klaren, schwach braunen Flüssigkeit. Der Geschmack ist schwach süß und hinterher etwas bitter. Sie löst sich leicht in Wasser, weniger gut in Methylalkohol, recht schwer in warmem Äthylalkohol. — Bei der Hydrolyse mit Emulsin entsteht Glucose und Hydroglucal²⁾.

Hexaacetyl-cellobial³⁾ $C_{12}H_{14}O_9(C_2H_5O)_6$. Es ist ratsam, als Ausgangsmaterial ganz reine Acetobromcellobiose, deren Bromgehalt durch die Analyse kontrolliert wird, anzuwenden, denn wenn derselben noch unveränderte Octaacetylcellobiose beigemengt ist, so wird später die Reinigung des Cellobialderivates recht schwierig.

10 g Acetobromcellobiose werden in 100 ccm eines Gemisches von 95 Teilen Eisessig und 5 Teilen Wasser gelöst und nach Zusatz von 20 g Zinkstaub 20 Stunden bei 10—15° geschüttelt. Es empfiehlt sich, dabei die Flasche mehrmals zu öffnen, um angesammelten Wasserstoff freizugeben; schließlich wird vom Zink abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und das Filtrat mit etwa 300 ccm Wasser verdünnt. Die milchig getrübe Flüssigkeit wird mit 100 ccm Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformlösung bis zur neutralen Reaktion gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck verdampft. — Den amorphen blasigen Rückstand löst man in etwa 15 ccm Aceton und versetzt mit 60 ccm Äther. Beim mehrstündigen Stehen krystallisiert das Hexaacetylcellobial in farblosen dünnen Prismen. Ausbeute 3,6 g. Das Präparat zeigt den Schmelzpunkt 128—135° und ist schon ziemlich rein. Die Mutterlauge gibt beim Verdunsten einen dicken Sirup, der beim Verreiben mit wenig Äther krystallinisch erstarrt (etwa 2,3 g). Dieses Präparat ist etwas weniger rein als die erste Krystallisation. — Die Gesamtausbeute von 5,9 g entspricht etwa 73% der Theorie.

Die Bereitung von Hexaacetylcellobial aus Acetobromcellobiose durch Zinkstaubreduktion in Eisessig ist nicht nur recht zeitraubend, sondern versagt häufig ganz wegen der Beschaffenheit des käuflichen Zinkstaubes. — Wie Bergmann und Schotte⁴⁾ fanden, geht sie aber rasch

¹⁾ Max Bergmann u. Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1570 [1921].

²⁾ Emil Fischer u. Kálmán v. Fodor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2062 [1914].

³⁾ E. Fischer u. Kálmán v. Fodor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2058 [1914].

⁴⁾ Max Bergmann u. Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1570 [1921].

und sehr glatt von statten, wenn man sehr geringe Mengen Platinchlorid zusetzt (auf 30 g Acetobromcellobiose 500 cem 90 proz. Essigsäure und 200 g Zinkstaub, 2 Tropfen einer 0,5 proz. Platinlösung). — Ausbeute etwa 70% der Theorie¹⁾.

Zur Reinigung löst man die ganze Menge in 15 cem Chloroform und versetzt mit Petroläther, so daß die Lösung eben noch klar bleibt. Beim längeren Stehen erfolgt dann die Abscheidung des Hexaacetylcellobials in kleinen, schiefen, rhomboëderähnlichen Blättchen, die sich an die Wandung des Gefäßes ansetzen. — Ausbeute etwa 4,6 g eines Präparates vom Schmelzpunkt 134—135°. — Eine Lösung in Acetylentetrachlorid zeigt $[\alpha]_D^{17} = -19,7^\circ$.

Die Substanz schmilzt bei ziemlich raschem Erhitzen gegen 134—135° (korr.) zu einer klaren farblosen Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt hängt aber von der Art des Erhitzens ab, was sich durch eine partielle Zersetzung erklärt, denn schon bei längerem Erhitzen im Wasserbade entwickelt sich auch ohne Schmelzung der Geruch nach Essigsäure.

Sie löst sich leicht in warmem Alkohol und krystallisiert daraus beim Erkalten meist in langen, schmalen Prismen, die häufig büschelförmig vereinigt sind; ferner leicht löslich in kaltem Chloroform, Acetylentetrachlorid, Aceton, ziemlich schwer in Äther und fast gar nicht in Petroläther. In Chloroformlösung addiert die Verbindung zwei Atome Brom unter Bildung von Hexaacetyl-cellobial-dibromid $C_{12}H_{14}O_9Br_2(C_2H_5O)_6$. — 3 g reines Hexaacetylcellobial werden in 10 cem gereinigtem Chloroform gelöst und mit ungefähr 15 cem einer chloroformischen Bromlösung, die gerade die berechnete Menge Brom (0,8563 g) enthält, bei gewöhnlicher Temperatur versetzt und die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit sofort unter geringem Druck verdampft. Der fast farblose, blasige, amorphe Rückstand wird in 10 cem reinem Chloroform gelöst und mit so viel Petroläther versetzt, daß die Flüssigkeit noch eben klar bleibt. — Nach kurzer Zeit scheidet sich das Dibromid in ganz schwach gelben mikroskopischen Prismen ab. Ausbeute 2,7 g oder 70% der Theorie. $[\alpha]_D^{16}$ in Acetylentetrachlorid = + 57,6°. — Die Substanz schmilzt bei raschem Erhitzen im Capillarrohr gegen 165—166° (korr.) zu einer schwach braunen Flüssigkeit, die schnell dunkler wird und etwas höher erhitzt aufschäumt. Sie löst sich leicht in heißem Alkohol, Chloroform, Acetylentetrachlorid, Aceton.

Verbindung $C_{12}H_{15}O_9(C_2H_5O)_5$ aus Hexaacetyl-cellobial²⁾ $C_{22}H_{30}O_{14}$ (518,35). — 1,1306 g Cellobial-acetat geht beim Kochen mit 40 cem Wasser rasch fast völlig in Lösung. Der Rest wird ölig. Nach 20 Minuten werden bei 0° bis zur Rötung von Phenolphthalein 20,05 cem $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge verbraucht.

Beim Erkalten solcher wässerigen Verkochung scheiden sich verfilzte, schneeweiße Nadeln in einer Menge von etwa 84% der Theorie aus. Das Produkt ist schon rein und ändert auch beim Umkrystallisieren aus der 20fachen Menge Alkohol seinen Schmelzpunkt nicht mehr. Dieser hängt von der Schnelligkeit des Erhitzens ab und ist nicht ganz scharf. Bei etwa 120° sintert die Substanz, um erst bei 121—124° vollständig zu schmelzen und erstarrt nach dem Abkühlen wieder krystallinisch.

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{+3,65 \cdot 3,3746}{1 \cdot 1,571 \cdot 0,2221} = +44,43^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Die Substanz ist in Essigester, Chloroform, Aceton und Acetylentetrachlorid sehr leicht löslich und läßt sich mit Petroläther daraus in feinen, langen Nadeln fällen. Aus warmem Alkohol scheidet sie sich in Krystallen ab, die vielfach gewundenen und in sich verdrehten Fäden gleichen und sehr viel Lösungsmittel adsorbieren. Aus Benzol, in dem es sich in der Wärme leicht löst, tafelförmige Prismen. Wasser nimmt in der Kälte nur wenig auf. Diese Lösung reduziert Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung stark und bräunt sich mit Alkalien in der Wärme — alles Zeichen dafür, daß die charakteristische Gruppierung verändert ist. Mineralsäuren zersetzen sehr rasch. Die Reaktion mit Fichtenholz ist ziemlich schwach.

Auch die Addition von Brom verläuft nur träge. In Chloroformlösung werden aus einem Überschuß von Halogen in $\frac{1}{2}$ Stunde 78,80%, nach 1 Stunde 92,22% der äquimolekularen Brommenge verbraucht. Der Geschmack des Acetats ist widerlichbitter. Es rötet die 5 proz. fuchsinische Säure in kurzer Zeit intensiv.

Für die Acetylierung werden 1 g Pentaacetat mit 2 cem Essigsäureanhydrid und 2 g trockenem Pyridin 15 Stunden aufbewahrt. Beim Eingießen der etwas verfärbten Lösung

¹⁾ Max Bergmann u. Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1570 [1921].

²⁾ Max Bergmann u. Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1572 [1921].

in 20 cem Eiswasser scheidet sich das entstehende **Hexaacetat** $C_{12}H_{14}O_9(C_2H_3O)_6$ als langsam krystallisierender Sirup in quantitativer Ausbeute ab.

Das Hexaacetat sintert bei 118° und schmilzt zu einer schlammigen Masse bei 121 — 122° , also 13° tiefer als Hexaacetylcellobial. Ein Gemisch beider Stoffe zeigt starke Depression. Die Verbindung löst sich leicht in Äther, Aceton, Essigäther, Chloroform und warmem Alkohol, aus dem es beim Erkalten in langen, spitzigen Nadeln auskrystallisiert. Zum Unterschiede vom Hexaacetylcellobial reduziert es die Fehlingsche Lösung und addiert in Chloroformlösung noch träger als das zuvor beschriebene Pentacetat Brom. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde waren statt eines Mol. Halogen nur 73%, nach 1 Stunde 81% verbraucht. Gegen Alkalien und verdünnte Mineralsäuren ist das Hexaacetat sehr empfindlich. In kochendem Wasser schmilzt es erst und löst sich dann, wobei wiederum ein Acetyl abgespalten wird. 0,4877 g, mit 40 cem Wasser 25 Min. am Rückfluß gekocht, dann bei 0° mit $\frac{1}{10}$ n-NaOH und Phenolphthalein titriert, ergeben einen Verbrauch von 8,40 cem Lauge statt 8,7 cem. Längeres Kochen bis zu 1 Stunde ist ohne Einfluß. Das hiernach aus der wässerigen Lösung in großer Menge krystallisierende Pentacetat erweist sich als identisch mit dem Ausgangsmaterial.

Beider Verseifung der Verbindung mit Baryt entsteht ein schön krystallisierender Stoff vom Schmelzpunkt 175 — 176° , der völlig verschieden ist vom Cellobial und der 5-Glucosidomannose.

Lactal (Bd. VIII, S. 235).

Mol.-Gewicht: 308,16.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{20}O_9$.

Konstitution analog derjenigen des Cellobials.

Darstellung¹⁾: 20 g Hexaacetyl-lactal werden mit einer Lösung von 50 g reinem krystallisiertem Baryumhydroxyd in 500 cem Wasser bis zur Lösung geschüttelt und dann 24 Stunden bei 37° aufbewahrt. Nachdem nun das Barium genau mit Schwefelsäure ausgefällt ist, wird das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft und der krystallinische Rückstand zur Reinigung in der zehnfachen Menge heißen 90proz. Alkohol gelöst. — Beim Erkalten krystallisieren lange dünne Prismen, die makroskopisch wie Nadeln aussehen. — Ausbeute 9 g oder 77% der Theorie.

Physiologische Eigenschaften: Ähnlich dem Milchzucker wird Lactal von Emulsin in Galaktose und wahrscheinlich Glucal hydrolysiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Präparat schmilzt nicht konstant bei 184 — 186° (korr.) unter schwacher Braunfärbung und enthält 1 Mol. Wasser, das im Hochvakuumexsiccator schon bei gewöhnlicher Temperatur, allerdings sehr langsam, entweicht. Beim Trocknen bekommt das ursprünglich ganz weiße Pulver einen ganz schwachen Stich ins Gelbe. Beim Trocknen bei höherer Temperatur wird diese Färbung viel stärker und zeigt dann eine deutliche Zersetzung an. — Das Drehungsvermögen einer wasserfreien etwa 10proz. wässerigen Lösung zeigt $[\alpha]_D^{25} = +26,95^\circ$. — Das wasserfreie Präparat schmilzt unter Zersetzung bei 165 — 170° .

Das Lactal schmeckt schwach süß, löst sich sehr leicht in Wasser, schwerer in heißem absolutem Alkohol, noch schwerer in Aceton, und ist fast unlöslich in Äther und Chloroform. Tränkt man einen Fichtenspan mit einer Lösung des Lactals und bringt ihn dann in starke Salzsäure, so nimmt er nicht die schöne grüne Farbe an, die das Glucal unter denselben Umständen gibt. — Auch gegen Fehlingsche Lösung ist Lactal beständiger, denn selbst beim Kochen tritt nur eine ganz schwache Reduktion ein. Auch gegen freies Phenylhydrazin ist es ziemlich beständig. — Dagegen zeigt sich die Ähnlichkeit mit Glucal in den folgenden Reaktionen. — Die gewöhnliche farblose Lösung von fuchsinschwefliger Säure, die mit Lactal versetzt wird, beginnt nach etwa 20 Minuten sich schwach zu färben; nach $\frac{3}{4}$ Stunden ist die Farbe schon ziemlich kräftig und nach $1\frac{1}{2}$ Stunden stark rotviolett. Die Schnelligkeit der Färbung hängt übrigens von der Beschaffenheit der fuchsinschwefligen Säure ab. Eine wässerige Lösung des Lactals entfärbt sofort Bromwasser. Erwärmt man Lactal mit 5n-Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit sehr rasch dunkel und scheidet, wenn sie nicht zu verdünnt ist, bald darauf einen dunklen amorphen Niederschlag ab.

Derivate. Hexaacetyl-lactal²⁾ $C_{24}H_{32}O_{15}$. Bei größeren Mengen empfiehlt es sich, die Reduktion der Acetobromlactose nicht bei Zimmertemperatur, sondern bei 0° auszuführen.

¹⁾ Emil Fischer u. Georg O. Curme jr., Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2052 [1914].

²⁾ Emil Fischer u. George O. Curme jr., Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2049 [1914].

125 g Acetobromlactose, die aus Octaacetyl-lactose mit Bromwasserstoff in Eisessig hergestellt war, werden mit 1250 ccm gut gekühlter 50proz. Essigsäure übergossen und nach Zusatz von 250 g Zinkstaub unter Kühlung mit Eis 3 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Dabei geht die Acetobromlactose vollständig in Lösung. Schließlich wird die Flüssigkeit filtriert, mit festem Natriumbicarbonat neutralisiert und die abgeschiedene klebrige Masse ausgeäthert. Ist man bereits im Besitz von Krystallen, so genügt es, den bei Verdampfen des Äthers bleibenden amorphen Rückstand in Alkohol zu lösen und Impfkristalle einzutragen. Im Laufe von einigen Stunden entsteht dann eine starke Krystallisation von farblosen Nadeln. Ausbeute 65 g oder 65% der Theorie. — Die Gewinnung der ersten Krystalle ist etwas mühsamer. Man löst zu dem Zweck das amorphe Produkt in der zehnfachen Menge Alkohol und kühlt auf -20° . Dabei fällt das Acetylactal zunächst als körnige, aber noch amorphe Masse aus. Wird diese jedoch bei derselben Temperatur abgesaugt und dann noch mehrmals in der gleichen Art aus Alkohol abgeschieden, so wird sie plötzlich krystallinisch. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol zeigt das Präparat den Schmelzpunkt $113-144^{\circ}$ (korr.) und bleibt beim Umkrystallisieren unverändert. Trotzdem ist es optisch noch nicht rein genug, denn das Drehungsvermögen in Acetylentetrachlorid ist zuerst $[\alpha]_D^{18} = -8,30^{\circ}$, steigt aber nach sechsmaligem Umkrystallisieren auf ein Maximum $[\alpha]_D^{19} = -12,27^{\circ}$. Genau die gleiche Erscheinung wird beim Triacetylglucal beobachtet. In beiden Fällen sind die unreinen Präparate sehr wahrscheinlich Mischkrystalle von zwei Isomeren. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Methylalkohol, heißem Äthylalkohol und warmem Essigäther; erheblich schwerer in kaltem Alkohol und Äther. Aus heißem Alkohol krystallisiert es meist in dünnen, schief abgeschnittenen Prismen. In kochendem Wasser löst es sich ziemlich schwer und fällt beim Erkalten ölig aus. Beim Kochen mit starker Salzsäure nimmt die Lösung bald eine rotbraune Farbe an. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure löst es sich langsam, und beim Verdampfen auf dem Wasserbade entsteht eine reichliche Menge von Schleimsäure.

Hexaacetyl-lactal-dibromid¹⁾ Das Acetylactal addiert in Chloroformlösung leicht 2 Äquivalente Brom, aber das dabei entstehende Produkt ist trotzdem ein Gemisch, vielleicht von Stereoisomeren.

Eine Lösung von 5 g optisch reinem Hexaacetyl-lactal in 20 ccm Chloroform wird bei 0° allmählich mit einer chloroformischen Lösung von Brom versetzt, bis dessen Farbe nicht mehr verschwindet. Wird das Chloroform unter geringem Druck verdampft, so bleibt ein harziger Rückstand, der sich in 20 ccm Aceton völlig löst. Bei Zugabe des dreifachen Volums Äther entsteht ein farbloser krystallinischer Niederschlag des Dibromids, der nach mehrstündigem Stehen in der Kälte abgesaugt wird. Ausbeute 1,7 g oder 26% der Theorie. Der in der Mutterlauge gebliebene Teil des Bromadditionsproduktes wurde nicht weiter untersucht. Das krystallinische Dibromid bildet mikroskopisch lange, sehr dünne Prismen und schmilzt beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 207° (korr.) unter Zersetzung. — 0,2104 g Substanz, gelöst in Acetylentetrachlorid; Gesamtgewicht der Lösung 3,4744 g, spez. Gewicht bei 18° 1,592; Drehung im 1 dm-Rohr bei 18° und Natriumlicht $13,06^{\circ}$ nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{18} = +135,5$.

Hexaacetyl-hydrolactal¹⁾ $C_{24}H_{34}O_{15}$. 25 g Hexaacetyl-lactal werden in 100 ccm Eisessig gelöst, mit 2,2 g Platinmohr, das nach Löw-Willstätter²⁾ bereitet ist, versetzt und in dem gebräuchlichen Apparat mit Wasserstoff geschüttelt, bis ungefähr $1\frac{1}{4}$ l des Gases verbraucht sind und keine Absorption mehr stattfindet. Bei Anwendung von gutem Katalysator und Vermeidung von Kautschukstopfen am Apparate ist die Operation gewöhnlich in 3 Stunden beendet. Man läßt nun das Platin absitzen, dekantiert und filtriert die Lösung, verdünnt mit etwas Wasser und neutralisiert mit festem Natriumbicarbonat. — Die hierdurch ausgeschiedene klebrige Masse wird ausgeäthert und der Äther verdampft. Die Substanz konnte bisher nicht krystallisiert gewonnen werden. — Zur Reinigung wird in 10 Teilen Alkohol gelöst und durch Abkühlen auf -20° wieder ausgeschieden. — Sie fällt dabei erst als zähes Öl, das aber erstarrt und sich dann in der Kälte leicht absaugen läßt. — Schon bei 0° wird sie allerdings wieder klebrig. Wird diese Reinigung oft wiederholt, dann das Produkt in Äther aufgenommen und der Äther unter vermindertem Druck rasch verdampft, so hinterbleibt eine blasige Masse, die sich verreiben läßt. — Es ist amorph, schmilzt zwischen 50 und 60° und löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser und Petroläther, sehr leicht.

¹⁾ Emil Fischer u. Georg O. Curme jr., Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2050 [1914].

²⁾ Löw, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 289 [1890]; — Richard Willstätter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 1472 [1912].

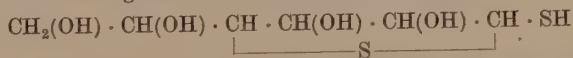
Hydrolactal¹⁾. 27 g rohes amorphes Hexaacetyl-hydrolactal werden mit einer Lösung von 68 g wasserhaltigem Bariumhydroxyd in 750 ccm Wasser bis zur Lösung geschüttelt, dann 18 Stunden im Brutraum aufbewahrt und zum Schluß kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem nun der Baryt genau mit Schwefelsäure ausgefällt ist, hinterläßt das Filtrat beim Verdampfen unter vermindertem Druck das Hydrolactal als krystallinische Masse, die aus der zehnfachen Menge heißem 80proz. Alkohol umkrystallisiert wird. Die Ausbeute ist 14,0 g oder 89% der Theorie, berechnet nach der rohen, aber von Äther ganz befreiten Hexaacetylverbindung.

Nach noch zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem 80proz. Alkohol erhält man lange, schmale Prismen, die makroskopisch wie Nadeln aussehen, enthalten nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser, das durch längeres Trocknen bei 100° und 20 mm über Phosphorpentoxyd ausgetrieben wird. $[\alpha]_D^{20}$ in etwa 10proz. wässriger Lösung = + 26,6°. In optischer Beziehung verhalten sich trockene und wasserhaltige Substanz ganz gleich; dasselbe gilt für den Schmelzpunkt 204—205° (korr.), wobei schwache Gelbfärbung eintritt. Das Hydrolactal schmeckt schwach süß; es löst sich klar in der Kälte in der doppelten Menge Wasser, dagegen ist es in heißem Methylalkohol schon ziemlich schwer und in den anderen indifferenten organischen Lösungsmitteln sehr schwer oder gar nicht löslich. — Es entfärbt Bromwasser nicht, reduziert auch nicht die Fehlingsche Lösung und gibt mit fuchsinschweflicher Säure keine Färbung. — Ferner unterscheidet es sich von dem Lactal durch das Verhalten gegen warme Salzsäure. Erhitzt man es nämlich mit 5 n-Salzsäure zum Kochen, so tritt nicht wie bei Lactal Dunkelfärbung und Abscheidung eines dunklen Niederschlages ein, sondern die Flüssigkeit färbt sich nach einigen Minuten schwach gelbrot, und dies rührt zweifellos her von der Hydrolyse in Galaktose und Hydroglucal, von denen die erstere durch die starke Salzsäure allmählich in gefärbte Produkte verwandelt wird. Glatter verläuft diese Hydrolyse des Hydrolactals bei längerem Erhitzen mit normaler Salzsäure oder Schwefelsäure im Wasserbade, wobei sich die Bildung des Zuckers mit Fehlingscher Lösung bereits nachweisen läßt. — Wird Hydrolactal mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt, dann verdampft, so kann in reichlicher Menge Schleimsäure isoliert werden. Bei der Hydrolyse mit Emulsin entsteht Galaktose und Hydroglucal.

Schwefel- und selenhaltige Kohlenhydrate.

Thioglucose und Verwandte.²⁾

Wenn man in eine Lösung von Traubenzucker in Pyridin unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff Schwefelwasserstoff einleitet, so wird Schwefel vom Zuckermolekül aufgenommen und eine Verbindung gebildet, die mit ammoniakalischen Silberlösungen ein ganz ähnliches, in Alkohol unlösliches Silbersalz liefert, wie dies aus manchen schwefelhaltigen Glucosiden durch Spaltung darstellbare Thioglucose ($C_6H_{11}O_5 \cdot SAg$). Nur ist in dieser Verbindung der Schwefelgehalt um etwa ein Drittel höher als dem Verhältnis von einem Atom Schwefel auf ein Atom Silber entsprechen würde. Diese Erscheinung wird dahin gedeutet, daß die Reaktion nicht bei der Bildung der erwarteten Monothio-glucose stehen bleibt, sondern daß zum Teil daneben eine Dithio-glucose von der Zusammensetzung



entsteht. Beide geben eine in Alkohol unlösliche gelbe Silberverbindung. Da bei der Reaktion zwischen Zucker und Schwefelwasserstoff Wasser entbunden wird, ist anzunehmen, daß in der Pyridinlösung ein Gleichgewicht zwischen unverändertem Traubenzucker und geschwefelten Glucosemolekülen bestehen wird, dessen Natur von der Menge des zugeführten Schwefelwasserstoffs bzw. von dessen Einwirkungsdauer und Konzentration abhängig sein wird. — Wie ein Versuch zeigt, wird von d-Glucose in 3 Tagen 6,8%, in 12 Tagen 12,3% und in 30 Tagen 21,8%

¹⁾ Emil Fischer u. Georg O. Curme jr., Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2054 [1914].

²⁾ Wilhelm Schneider, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 1683—1643 [1916]; **52**, 2131—2135 [1919]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 560; **1910**, I, 202.

Schwefel aufgenommen. Es sei noch bemerkt, daß sämtliche untersuchten Monosaccharide erheblich rascher mit Schwefelwasserstoff reagieren als die α -Glucose. Mit wachsender Zunahme der Schwefelwasserstoffkonzentration wächst auch die aufgenommene Schwefelmenge.

Schwefel- bzw. selenhaltige Disaccharide¹⁾.

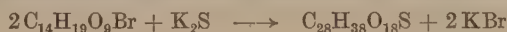
Läßt man Kaliumhydrosulfid in alkoholischer Lösung auf Acetobromglucose einwirken, so entsteht der Hauptmenge nach eine schwefelhaltige, ätherlösliche Verbindung, die sich durch große Zersetzlichkeit auszeichnet und bisher nicht krystallisiert erhalten wurde. Diese Verbindung ist wahrscheinlich die Acetothioglucose. — Neben ihr konnte ein sehr gut krystallisierender, in Alkohol schwer löslicher, ebenfalls schwefelhaltiger Stoff aufgefunden werden, der seine Entstehung einer unvorhergesehenen Nebenreaktion verdankt. Die Analyse führte zu der Formel $C_{28}H_{38}O_{18}S$. Bei der Hydrolyse entsteht Schwefelwasserstoff neben reduzierendem Zucker. Es ist das Octaacetat eines schwefelhaltigen Disaccharids. Die Bildung dieser Substanz kann man sich in zweierlei Weise deuten. Einmal kann zunächst in der erwarteten Weise



Acetothioglucose entstehen, deren Sulfhydrylgruppe mit noch unverbrauchtem Kali ein Kaliumsalz liefert. Dieses Salz kann mit einem zweiten Molekül Acetobromglucose sich umsetzen unter Bildung des Acetothiodisaccharids

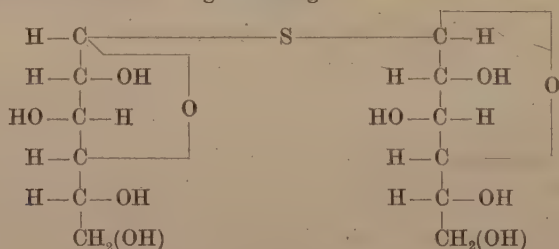


Andererseits ist in der alkoholischen Lösung des Kaliumhydrosulfids eine gewisse Menge durch Dissoziation aus ihm gebildetes Kaliumsulfid anzunehmen, das einerseits nach dem Schema:



die Entstehung der Verbindung direkt bedingen kann. — Hierfür spielt die Tatsache, daß man bei der Einwirkung einer im wesentlichen Kaliumsulfid enthaltenden alkoholischen Lösung auf Acetobromglucose, als Hauptprodukt der Reaktion das krystallisierte Octaacetylthiodisaccharid in recht guter Ausbeute erhält.

Aus den erwähnten Bildungsweisen folgt, daß der erhaltenen Acetylverbindung ein Thiodisaccharid folgender Konstitution zugrunde liegt:



Die Verbindung hat demnach eine der Trehalose oder der Isotrehalose entsprechende Konstitution. — Durch Abspaltung der Acetylgruppen entsteht in der Tat ein schwefelhaltiges Disaccharid, das gegen Fehlingsche Lösung indifferent ist und durch siedende Mineralsäuren sehr langsam unter Schwefelwasserstoffabspaltung hydrolysiert wird.

Ganz analog konnte auch der entsprechende selenhaltige Zucker synthetisch dargestellt werden.

Thio-isotrehalose.¹⁾

Mol.-Gewicht: 358,30.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{22}O_{10}S$.



¹⁾ Wilhelm Schneidër u. Fritz Wrede, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 793 [1917].

Darstellung: Die Abspaltung der Acetylgruppen aus der Octacetylthio-isotrehalose zur Gewinnung des Zuckers selbst erfolgt am zweckmäßigsten nach der von E. Fischer¹⁾ beschriebenen Methode mittels methylalkoholischen Ammoniaks.

12 g Acetylverbindung werden in 200 ccm trockenem Methylalkohol aufgeschlämmt, die Flüssigkeit auf etwa 0° abgekühlt und bei dieser Temperatur mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Nach etwa 1 Stunde ist alles in Lösung gegangen, und nach 5 stündigem Stehen im Eisschrank wird der Methylalkohol im Vakuum in gelinde erwärmtem Wasserbade abgedunstet. Der sirupöse Rückstand wird in 20 ccm 80 proz. Alkohol aufgenommen, die Lösung filtriert und das Filter mit 50 ccm 90 proz. Alkohol nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden dann mit 125 ccm absolutem Alkohol versetzt, so daß die Lösung insgesamt 200 ccm 95 proz. Alkohol enthält. Beim Stehen, manchmal erst nach Animpfen, krystallisiert das Thio-disaccharid allmählich in prachtvollen, derben und gedrungenen, bis zu mehreren Millimetern großen Krystallen aus. Die Krystallisation kann durch Zusatz von Äther vervollständigt werden. Die Ausbeute beträgt etwa 90% der Theorie.

Physiologische Eigenschaften: Toxizität sehr gering. Mäuse vertragen wiederholte Injektionen von 0,03 g, Kaninchen von 1600 g Gewicht 1 g subcutan, 89% unverändert im Harn wiedergefunden. Gegenüber Emulsin und Hefeextrakt indifferent, ebenso gegen das Trehalose spaltende Enzym von *Aspergillus niger* und Myrosin. Bei zufälliger Infektion mit Bakterien trat Spaltung ein unter Entwicklung von H_2S . *Bacillus coli*, Typhus, Paratyphus A, lebende Bierhefe und *Aspergillus*-arten hatten diese Wirkung nicht²⁾. Weder Emulsin noch Hefeenzym³⁾ noch auch Trehalase⁴⁾ und Myrosin bewirken die geringste merkliche Veränderung des Thio-Zuckers in seiner wässerigen Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zur Reinigung wird der Zucker in wenig Wasser gelöst, worauf der Lösung dann das 10–20fache Volumen Alkohol zuzusetzen ist. Je nach der Geschwindigkeit der Krystallisation erhält man ihn als feines, aus mikroskopischen, unregelmäßigen, sechsseitigen Blättchen, die sich oft zu gezackten und zugespitzten Bändern aneinanderlagern, bestehendes Krystallpulver oder in verhältnismäßig großen, schönen, derben Krystallen. Das Thio-disaccharid besitzt ein ziemlich hohes, negatives Drehungsvermögen; es scheint danach in der Konfiguration mit der Isotrehalose verwandt zu sein.

Optisches Verhalten: I. 0,8104 g gelöst mit Wasser zu 20 ccm zeigten $2\alpha_D^{23} = -6,87^\circ$, $[\alpha]_D^{23} = -84,78^\circ$; II. Wiederholung ergab für $c = 3,699$, $[\alpha]_D^{26} = -84,74^\circ$. Die Drehung war nach 24 Stunden unverändert.

Die Thio-isotrehalose schmilzt ebenso wie ihr Octaacetat bei 174° , löst sich spielend leicht in Wasser, sehr schwer in stärkerem, fast gar nicht in absolutem Alkohol. Sie besitzt einen süßen Zuckergeschmack. Fehlingsche Lösung wird durch das Thio-disaccharid auch bei anhaltendem Kochen nicht verändert, ebensowenig nach kurzer Vorbehandlung des Zuckers mit siedenden Mineralsäuren. Ammoniakalische Silberlösung reagiert erst beim Kochen allmählich unter Bildung von Schwefelsilber, mit Silbernitrat tritt dieser Vorgang in der Wärme rasch ein. Kaliumpermanganat wird in alkalischer Lösung erst beim Erwärmen, in saurer schon in der Kälte langsam reduziert. Mit Quecksilberchlorid liefert die wässerige Thio-disaccharidlösung beim Erwärmen einen weißen Niederschlag. Gelbes aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd entzieht dem Thiozucker beim Erwärmen oberhalb 60° den Schwefel unter Spaltung des Disaccharidmoleküls, denn das Filtrat von Quecksilbersulfid reduziert stark Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

Gegen hydrolytische Agenzien ist die Thio-isotrehalose sehr widerstandsfähig. Durch wässerige Alkalien wird sie auch in der Wärme nicht verändert. Siedende Mineralsäuren spalten sie erst in stärkeren Konzentrationen und dann auch nur sehr langsam. So ergab eine quantitative Bestimmung des bei der Spaltung durch siedende 10 proz. Salzsäure entbundenen Schwefelwasserstoffs, das nach 1 Stunde nur etwa 6,7%, nach 4 Stunden insgesamt erst 27,8% des Zuckers hydrolysiert worden waren.

Derivate: Mit verschiedenen Metallen gibt die Thio-isotrehalose Salze. Von diesen sind die Kaliumsalze — es konnte ein Mono- und ein Di-Kaliumsalz hergestellt werden — schön krystallisiert.

Thio-isotrehalose-monokalium, $C_{12}H_{21}O_{10}SK + 2 H_2O$, erhält man leicht aus der Octaacetylverbindung des Zuckers direkt, wenn man sie in heißer alkoholischer Lösung so lange mit

¹⁾ E. Fischer u. Helferich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 218 [1914].

²⁾ Fritz Wrede, Biochem. Zeitschr. **83**, 96–102 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 692.

³⁾ Darstellung nach Lebedew, Bulletin de la société chim. de France [4] **9**, 744 [1911]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **73**, 447 [1911]; Annales de l'Inst. Pasteur **25**, 682 [1911].

⁴⁾ Em. Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 826 [1893].

alkoholischer Kalilauge versetzt, als gerade noch ein Niederschlag gebildet wird. Das zuerst sich ölig abscheidende Salz verwandelt sich beim Anreiben in mikroskopische, beiderseits zugespitzte Nadelchen, die sich durch Lösen in wenig Wasser und Zusatz des gleichen Volumens Alkohol umkrystallisieren lassen. Es zersetzt sich unscharf zwischen 170° und 180° unter Bräunung. Sein Krystallwasser verliert es, ohne sich zu verfärben, im Vakuum bei 98° und nimmt es danach an der Zimmerluft rasch und vollständig wieder auf.

Thio-isotrehalose-dikalium hat lufttrocken höchstwahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O_{10}SK_2 + 4 H_2O$. Man erhält es durch Lösen des Zuckers in überschüssiger, wässriger Kalilauge und Versetzen dieser Lösung mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Alkohol zunächst ebenfalls in einer öligen Form. Beim Anreiben krystallisiert das Salz und bildet dann mikroskopisch kleine, gedrungene vierkantige Doppelpyramiden. Es sintert von etwa 145° an und zersetzt sich unscharf gegen 170° unter Bräunung. Von seinem Krystallwasser gibt es im Vakuum bei Temperaturen von 60—70° etwa 2 Mol. ziemlich leicht ab. Der Rest von nicht ganz zwei weiteren Molekülen wird nur sehr schwer im Vakuum bei 98° abgegeben, wobei die Substanz sich zunächst intensiv gelb, dann bräunlich färbt. Auch das so verfärbte Salz nimmt fast die ganze Menge des abgegebenen Krystallwassers an der Zimmerluft wieder auf. Durch Umkrystallisieren aus 50proz. Alkohol wird es in seiner Zusammensetzung nicht verändert. Die lufttrockene Verbindung wurde analysiert.

Octaacetylverbindung. Eine Lösung von 15 g Aceto-bromglucose in 50 ccm absolutem Alkohol wird bei etwa 50° allmählich mit einer aus 1,4 g Kalium hergestellten alkoholischen Kaliumsulfidlösung unter Umschwenken versetzt. Nach wenigen Augenblicken beginnt zunächst die Abscheidung von Bromkalium, und bald ist die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei aus feinen Nadelchen erstarrt. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde wird die Lösung mit dem ein- bis zweifachen Volumen Wasser versetzt, der nicht gelöste Anteil abgesaugt und erst aus der warmen Lösung in Eisessig durch Wasserzusatz gefällt, dann aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 9,5 g oder 75% der Theorie.

Etwas vereinfachen läßt sich die Herstellung der Verbindung, allerdings unter geringer Minderung der Ausbeute, wenn man auf die Isolierung der Aceto-bromglucose in krystallisierter Form verzichtet. Man kann dann so verfahren, daß man die nach E. Fischers¹⁾ Angaben hergestellte getrocknete Chloroformlösung der Acetobromglucose einfach über freier Flamme in einer Porzellanschale oder einem Rundkolben rasch eindampft, bis die Flüssigkeit dicklich wird und ihre Temperatur auf etwa 100° steigt. Zu der noch heißen — beim Erkalten übrigens krystallinisch erstarrenden — Masse wird die, wie oben angegeben, bereitete alkoholische Kaliumsulfidlösung (berechnet auf eine Ausbeute von 75% der Theorie an Acetobromglucose) gegeben und rasch umgerührt oder umgeschüttelt. Unter Eintritt einer heftigen Reaktion erstarrt die ganze Masse zu dem Gemisch von Bromkalium und Aceto-thiodisaccharid, das in analoger Weise, wie oben beschrieben, gereinigt wird. Die Ausbeute beträgt nach diesem Verfahren, das den Vorzug der Bequemlichkeit und Zeitersparnis besitzt, etwa 60% der Theorie.

Die Octaacetyl-thio-isotrehalose krystallisiert in feinen farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkt 174°. Sie ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol, löst sich aber ziemlich leicht in Äther und Benzol, sehr leicht in Chloroform und Eisessig.

Molekulargewichtsbestimmung: 0,9625 g Substanz gaben in 12,085 g Benzol eine Siedepunkterhöhung von $\Delta = 0,294^\circ$, Mol.-Gewicht Ber. 694. Gef. 720. Optisches Verhalten: 0,8204 g Substanz in Acetylentetrachlorid gelöst zu 20 ccm zeigten $2 \alpha_D^{25} = -3,16^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = -38,21^\circ$.

Seleno-isotrehalose.²⁾

Mol.-Gewicht: 405,40.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{22}O_{10}Se$.



Darstellung; Die Abspaltung der Acetylgruppen aus dem Octaacetylseleno-disaccharid erfolgt ebenfalls am besten durch methylalkoholisches Ammoniak.

10 g Acetats werden in 300 ccm absolutem Methylalkohol aufgeschlämmt und die Flüssigkeit bei niedriger Temperatur mit Ammoniakgas gesättigt. Nach eingetretener Lösung wird

¹⁾ Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 585 [1918].

²⁾ Wilhelm Schneider u. Fritz Wrede, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 793 [1917].

wieder 4—5 Stunden im Eisschrank stehen gelassen und das Verseifungsprodukt in genau der gleichen Weise aufgearbeitet, wie es für die Thio-iso-trehalose beschrieben wurde. Die Ausbeute ist quantitativ.

Physiologische Eigenschaften: Toxizität sehr gering. Mäuse vertragen wiederholte Injektionen von 0,03 g, Meerschweinchen wochenlang, solche von 0,02 g täglich oder auch Dargebung per os. Kaninchen von 1600 g Gewicht 1 g subcutan; 85% werden unverändert im Harn wiedergefunden. Gegenüber Emulsin und Hefeextrakt indifferent, ebenso gegen Trehalose spaltendes Enzym von *Aspergillus niger* und Myrosin¹⁾. Gegenüber Enzymen verhält sich die Seleno-isotrehalose genau so wie die Thio-verbindung. Sie wird nicht merklich verändert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Seleno-isotrehalose krystallisiert ebenso leicht aus 95 proz. Alkohol wie der Thiozucker, und zwar in ganz ähnlichen Krystallen. Auch die übrigen Eigenschaften, der Geschmack, die Löslichkeitsverhältnisse, ja selbst die Größe des Drehungsvermögens sind fast die gleichen wie die der Thio-isotrehalose. Der Schmelzpunkt des Selenzuckers liegt bei 193°.

Optisches Verhalten: 1,0174 g Substanz gelöst mit Wasser zu 20 ccm zeigten $2 \alpha_D^{26} = -8,50$, $[\alpha]_D^{26} = -83,58$. Eine Wiederholung ergab für $c = 4,686$, $[\alpha]_D^{25} = -83,87$. Die Drehung blieb im Verlauf von 24 Stunden unverändert.

Die Seleno-isotrehalose ist ähnlich wie die Thioverbindung sehr beständig gegen hydrolyisierende Mittel. Von heißen Alkalien wird sie nur wenig angegriffen und durch siedende starke Mineralsäuren ähnlich schwer und langsam wie die Thio-isotrehalose unter Entbindung von Selenwasserstoff zersetzt. Fehlingsche Lösung wird weder in der Kälte noch in der Wärme reduziert, erst bei längerem Kochen tritt allmähliche Bildung von schwarzem Selenkupfer ein. Ammoniakalische Silberlösung und auch Silbernitrat liefern langsam schon in der Kälte, rasch beim Erwärmen Selen Silber. Kaliumpermanganat wird sowohl in neutraler als auch in saurer Lösung schon in der Kälte sofort reduziert. Ebenso gibt Quecksilberchlorid in der Kälte alsbald einen hellgelben, bald weiß werdenden Niederschlag, der sich beim Kochen nicht verändert; mit unzureichenden Mengen Quecksilberchlorid entsteht ein gelber, beim Kochen sich schwarz färbender Niederschlag. Charakteristisch für den Selenzucker ist eine Rotfärbung, die beim Versetzen seiner wässrigen Lösung mit starker Salpetersäure vorübergehend auftritt.

Derivate: Ebenso wie die Thio-isotrehalose liefert der Selenzucker mit Metallen Salze, von denen die beiden Kaliumsalze genauer untersucht wurden.

Seleno-isotrehalose-monokalium, $C_{12}H_{21}O_{10}SeK + 2 H_2O$, krystallisiert in mikroskopisch feinen, der entsprechenden Schwefelverbindung gleichenden Nadeln. Es entsteht wie jene direkt aus dem Acetat des Selenzuckers mit alkoholischer Kalilauge, ferner auch beim Umkrystallisieren des Dikaliumsalzes aus 50 proz. Alkohol. Zunächst scheidet es sich stets in ölig Form ab; beim Animpfen mit einer Spur des Thio-isotrehalose-monokaliums ist diese leicht in die krystallinische überführbar. Im Vakuum bei 98° wird es entwässert, nimmt aber dann sein Krystallwasser aus der Zimmerluft vollständig wieder auf. Die wasserhaltigen Krystalle sintern gegen 125° und zersetzen sich unter Bräunung bei 132°. Die entwässerte Verbindung beginnt sich oberhalb 140° zu bräunen und zersetzt sich unscharf gegen 160°.

Seleno-isotrehalose-dikalium, $C_{12}H_{20}O_{10}SeK_2 + 4 H_2O$, entsteht beim Lösen des Selenzuckers in einem Überschuß von wässriger Kalilauge und Versetzen der Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol. Die zunächst ölig sich abscheidende Verbindung krystallisiert rasch beim Animpfen mit dem entsprechenden Thio-dikaliumsalz. Sie krystallisiert offenbar isomorph mit diesem in den gleichen gedrungenen vierkantigen Doppelpyramiden. Beim Versuch, das Dikaliumsalz aus 50 proz. Alkohol umzukrystallisieren, verwandelte es sich unter hydrolytischer Abspaltung der Hälfte seines Kaliumgehaltes in die Monokaliumverbindung. Zur Analyse wurde es deshalb nur durch wiederholtes Auswaschen auf dem Filter erst mit 80%, dann mit absolutem Alkohol gereinigt. Es sintert im Capillarröhrchen gegen 115° unter beginnender Gelbfärbung und schmilzt gegen 130° unter Bräunung und Zersetzung. Die Hälfte seines Krystallwassers verliert es leicht im Vakuum bei 75°, die andere entweicht nur langsam und unter Gelb- bis Braunfärbung der Substanz bei längerem Erhitzen auf 98°. Der über vier Moleküle hinausgehende Gewichtsverlust ist auf beginnende Zersetzung zurückzuführen. Auch das vollständig entwässerte Salz nimmt an der Luft fast die ganze abgegebene Menge von vier Molekülen Wasser wieder auf.

Octaacetyl-seleno-isotrehalose $C_6H_7O_5(CH_3 \cdot CO)_4 \cdot Se \cdot C_6H_7O_5(CH_3 \cdot CO)_4$. Eine Lösung von 1,4 g Kalium in 50 ccm absolutem Alkohol wird in zwei Hälften geteilt und die eine von

1) Fritz Wrede, Biochem. Zeitschr. **83**, 96—102 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 692.

Darstellung: Durch Verseifung des Octaacetats mit methylalkoholischem Ammoniak. Die Verbindung krystallisiert schon während des Abtreibens des Methylalkohols aus. Zur Reinigung wird die Masse aus 4 g Acetat in 20 ccm Wasser gelöst und durch Zusatz von 30 ccm Alkohol zur Krystallisation gebracht. Ausbeute fast quantitativ.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zugespitzte büschelförmige Nadeln vom Schmelzpunkt 228°. 0,5247 g Substanz gelöst in Wasser zu 10 ccm, zeigen im 1-dm-Rohr $\alpha = -1,92^\circ$, $[\alpha]_D^{19} = -36,6^\circ$. — Die Eigenschaften der Seleno-digalaktose gleichen im übrigen denen der Schwefelverbindung einerseits, denen der Seleno-isotrehalose andererseits.

Derivate: Octaacetyl-seleno-digalaktose $[C_6H_7O_5(CH_3CO)_4]_2Se$. 10 g Aceto-brom-galaktose werden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von Kaliumselenid aus 0,9 g Kalium und 50 ccm Alkohol zur Reaktion gebracht. Die abgeschiedene, durch Wasser behandelte Acetylverbindung wird zunächst aus 10 ccm Eisessig durch Zusatz von Wasser umgelöst, dann aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 45% der Theorie.

Farblose Nadelchen vom Schmelzpunkt 202°. 0,5212 g Substanz, gelöst in Acetylen-tetrachlorid zu 10 ccm, zeigen im 1 dm-Rohr $\alpha = -0,70^\circ$, $[\alpha]_D^{19} = -13,4^\circ$.

Galaktosyl-glucosylselenid¹⁾.

Mol.-Gewicht: 405,4.

Zusammensetzung: 19,54% Se;



Darstellung: Durch 8stündiges Verseifen des Acetates mit methylalkoholischem Ammoniak bei 0°. Nach dem Einengen fällt Äther das Selenid als weißes Pulver.

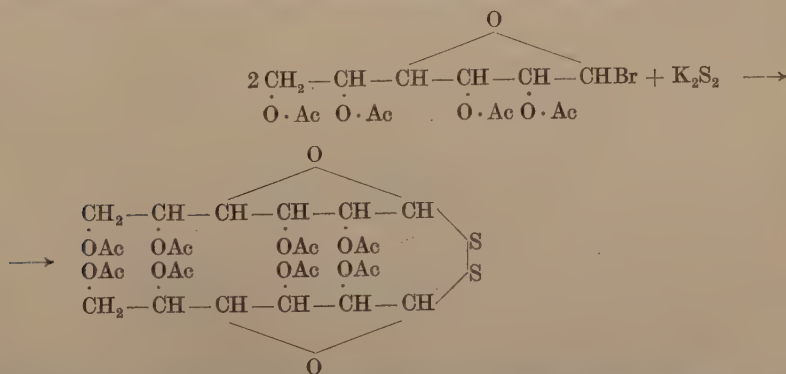
- **Physiologische Eigenschaften:** Durch Emulsin und Hefe erfolgt keine Spaltung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: $[\alpha]_D^{11} = -48,35$ (15,86 mg Substanz in 0,5723 g Wasser gelöst zeigen 1 dm-Rohr $\alpha = -1,34^\circ$). Leicht löslich im Wasser. Wird durch Säuren sehr langsam gespalten. Schmeckt süß.

Derivate: Octaacetyl-galaktosyl-glucosylselenid, $C_{28}H_{38}O_{18}Se$, aus 10 g Acetobromglucose und 10 g Acetobromgalaktose mit aus 2 g Kaliummetall bereitetem Kaliumselenid in alkoholischer Lösung, durch langsames Erwärmen auf 50°. Es wird auf die Hälfte des Volumens eingengt, mit Eiswasser versetzt. Der Niederschlag wird wiederum in 50 ccm heißem Alkohol gelöst und mit den Acetaten der Seleno-di-galaktose und der Seleno-isotrehalose angeimpft. Nach 15 Stunden Stehen bei 15° wird abgesaugt und das Filtrat bei 0° einige Tage aufbewahrt. Die Krystallmasse wird abgesaugt, mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert. — Derbe Nadeln vom Schmelzpunkt 161°; $[\alpha]_D^{16} = -30,99^\circ$ (21,925 mg Substanz in 0,432 g Essigester, spez. Gewicht 0,903 zeigen im 1 dm-Rohr $\alpha = -1,42^\circ$). Leicht löslich in Chloroform und in Essigester, kaum löslich in kaltem Alkohol und in Wasser.

Disaccharide mit zwei Schwefel- bzw. zwei Selen-Atomen²⁾.

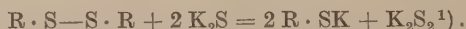
Läßt man eine alkoholische Kaliumdisulfidlösung auf Aceto-bromglucose einwirken, so entsteht in geringer Ausbeute das Octaacetylderivat des Diglucosyldisulfids:



¹⁾ Fritz Wrede, Zeitschr. f. physiol. Chemie **112**, 1—13 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 783.

²⁾ Fritz Wrede, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 1756 [1919].

Ein Teil der Kaliumdisulfidlösung wirkt auf die Acetylverbindung unter Entziehung von Essigsäure ein. Es bilden sich neben dem Kaliumacetat beträchtliche Mengen Schwefelwasserstoff und freier Schwefel. Außerdem wirkt ein weiterer Teil des Kaliumdisulfids, als ob er in Kaliummonosulfid und Schwefel zerfallen wäre: Kaliumsulfid bildet mit Acetobromglucose das Acetat der Thio-isotrehalose. Wahrscheinlich wirkt es auf das schon entstandene Disulfid auch in dieser Weise:



Neben dem Octaacetat des gewünschten Disulfids finden sich deshalb beträchtliche Mengen von einem nicht vollständig acetylierten Produkt sowie von dem Octaacetat der Thio-isotrehalose. Durch Reacetylieren des Reaktionsproduktes lassen sich die acetylärmern Verbindungen völlig acetylieren. Das Thio-isotrehalose-acetat kann man durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol abtrennen, allerhand sirupöse Beimengungen werden durch Behandeln mit Benzol entfernt. So wurde das Octaacetat des Diglucosyldisulfids in gut krystallisierter Form erhalten, ebenso das Acetat des Diglucosyldiselenids. Die Abspaltung der Acetylgruppen mit methylalkoholischem Ammoniak²⁾ geht ohne Schwierigkeit vor sich. Die acetyl-freien Zucker gaben etwas niedrige Werte für Schwefel und Selen. Auch aus den Metallverbindungen der Zucker ließen sie sich nicht völlig analysenrein isolieren.

Es wäre daran zu denken, daß die Disulfide nicht nach dem Schema $\text{R} \cdot \text{S} - \text{S} \cdot \text{R}$ (I) aufgebaut seien, sondern daß ihnen die Formel $\text{R} \cdot \text{S}(\text{:S}) \cdot \text{R}$ (II) zukäme, für welche letztere Auffassung die leichte Abspaltung von Schwefel bei der methylalkoholischen Verseifung sprechen könnte.

Diglucosyldisulfid.

Mol.-Gewicht: 390,30.

Zusammensetzung: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{S}_2$.

Darstellung: 2,0 g des Acetylkörpers werden in 20 ccm absolutem Methylalkohol gelöst, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt ist. Die Lösung erfolgt in wenigen Minuten. Man läßt im Eisschrank stehen. Nach 2 Stunden findet sich ein Teil der Acetylverbindung noch unzerstört. Deshalb wird erst nach 5 Stunden Einwirkung im Vakuum zum Sirup verdampft, dieser mit warmem 95 proz. Alkohol aufgenommen und der Zucker mit trockenem Äther gefällt. Ausbeute fast quantitativ.

Physiologische Eigenschaften: Versuche, das Disulfid krystallisiert zu erhalten, schlugen bisher fehl. Es stellt ein weißes, hygroskopisches Pulver dar, das sich leicht in Wasser, mäßig auch in starkem Alkohol löst. Geschmack rein süß. Es färbt beim Kochen alkalische Bleilösung schwarz, ebenso Fehlingsche Lösung. Permanganat wird in der Kälte in einigen Stunden, in der Hitze sofort reduziert. Beim Versetzen mit Quecksilberchloridlösung entsteht in der Kälte langsam, beim Kochen rasch ein weißer Niederschlag (anorganische Quecksilberverbindung). In der Lösung findet sich nach Entfernung des Quecksilbers freie Glucose, die an ihrer Reduktionswirkung erkannt wird. Optisches Verhalten: 57,130 mg Substanz, in Wasser zu 5 ccm gelöst, zeigen im 2 dm-Rohr $\alpha = -3,30^\circ$; $[\alpha]_D^{18} = -144,4^\circ$.

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bildet sich die Octaacetylverbindung.

Derivate: Ebenso wie die Thio-isotrehalose geht das Disulfid mit Metallen Verbindungen unter Ersatz von Wasserstoff ein. Das Bariumsalz wurde zu dem Versuch herangezogen, das Disulfid nach Abspalten des Bariums mit Kohlensäure oder Schwefelsäure rein zu erhalten. Jedoch hielt der Zucker hartnäckig etwas Bariumsalze fest. — Das **Kaliumsalz** wurde analysiert. Man erhält es durch Versetzen der alkoholischen Disulfidlösung oder der warmen alkoholischen Disulfidacetatlösung mit alkoholischem Kaliumhydroxyd im Überschuß. Bei Verwendung des Acetats werden die Acetylgruppen augenblicklich abgespalten, wobei ein starker Geruch nach Essigester bemerkt wird. Das Kaliumsalz fällt aus, mitunter feinkrystallinisch. Es wird mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Beim Erhitzen im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid bei 80° verliert es Krystallwasser und wird nach 6 Stunden gewichtskonstant.

Diglucosyldisulfid-octaacetat. Zur Darstellung des Kaliumdisulfids löst man blankes Kaliummetall (2,0 g) in 98 proz. Methylalkohol (100 ccm), halbiert und leitet in den einen Teil trockenen Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung. Die Lösungen werden dann vereinigt und mit der berechneten Menge gepulvertem Schwefel (0,8 g) aufgeköcht, bis dieser gelöst ist. In

¹⁾ Otto u. Rössing, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **19**, 3129 [1886].

²⁾ Fischer u. Helferich, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **47**, 218 [1914].

die heiße Lösung wird die soeben unter Erwärmen in etwas Methylalkohol gelöste Acetobromglucose (20,0 g) gegeben, etwa 2 Minuten zum Sieden erhitzt, dann abgekühlt. Es wird solange Eiswasser zugesetzt, als noch eine Trübung entsteht. Die ausgefallene Masse wird abgutscht und in kochendem Methylalkohol (15,0 g) gelöst. Man stellt die vom ungelösten Schwefel trübe Flüssigkeit einige Stunden in den Eisschrank, nachdem mit etwas Octaacetyl isotrehalose angeimpft war. Die dann auskristallisierte Octaacetyl-isotrehalose samt dem beigemengten Schwefel wird abgesaugt (1,2 g), das Filtrat mit Eiswasser ausgefällt und wieder filtriert. Den zähen weißen Rückstand löst man in warmem Äther (40,0 g), trocknet mit Calciumchlorid und läßt den Äther verdunsten. Der Sirup wird in heißem Benzol aufgenommen und in den Eisschrank zur Krystallisation gestellt. Am besten impft man die Lösung an. — Die Benzolmutterlaugen werden im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit dem fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid und etwas trockenem Natriumacetat aufgeköcht und 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Entfernen des Anhydrids im Vakuum behandelt man den Rückstand mit Wasser und krystallisiert ihn aus Benzol. — Ausbeute an reinen Krystallen bei Verwendung von 20,0 g Acetobromglucose etwa 3 g.

Das Acetat des Disulfids kristallisiert aus Benzol in derben Krusten. Aus Methylalkohol erhält man lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 139° (unkorr.). Sie sind fast unlöslich in kaltem Benzol, Äther, Petroläther, wenig löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, leicht löslich in Chloroform.

Molekulargewichtsbestimmung: 0,1440 g Substanz geben in 7,99 g Nitrobenzol eine Gefrierpunktniedrigung von 0,170°. Mol.-Gewicht: Ber. 726. Gef. 749.

Optisches Verhalten: 0,2126 g Substanz, in Nitrobenzol zu 10 ccm gelöst, zeigen im 2 dm-Rohr $\alpha = -7,54^\circ$; 0,1298 g Substanz in Nitrobenzol zu 5 ccm gelöst, zeigen $\alpha = -9,23^\circ$. $[\alpha]_D^{18} = -177,2^\circ$; $[\alpha]_D^{18} = 177,7^\circ$.

Diglucosyldiselenid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 484,64.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{22}O_{10}Se_2$.

Darstellung: 1,0 g des Acetats werden, wie für die Schwefelverbindung angegeben, mit methylalkoholischem Ammoniak verseift.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Diselenid ist ein hellgelbes amorphes Pulver, leicht löslich in Wasser, etwas löslich in starkem Alkohol. Die wässrige Lösung wird beim Versetzen mit Salpetersäure rot durch Abscheiden von freiem Selen. Optisches Verhalten: 73,155 mg Substanz, in Wasser zu 5 cm gelöst, zeigen im 2-dm-Rohr $\alpha = -2,75^\circ$; $[\alpha]_D^{18} = -93,98^\circ$. Die Reacetylierung gelingt ebenso wie beim Disulfid. Zur Bildung des Kaliumsalzes wird analog verfahren wie bei dem Kaliumsalz der Schwefelverbindung. Die Körper ähneln sich durchaus.

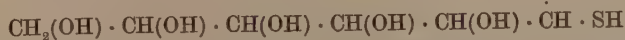
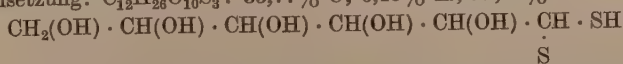
Derivate: Diglucosyldiselenid-octaacetat. Die Darstellung ist analog der der Schwefelverbindung. Es empfiehlt sich, bei der Bildung des Kaliumdiselenids ungefähr die doppelte Menge Methylalkohol, wie bei der Schwefelverbindung angegeben, zu benutzen und Luftzutritt zu vermeiden. Das Acetat zeigt etwas mehr Neigung zur Krystallisation als das entsprechende Schwefelerivat. Die Krystalle ähneln im Aussehen und in der Löslichkeit denen der Schwefelverbindung. Schmelzpunkt 133° (unkorr.). Optisches Verhalten: 86,350 mg Substanz, in Chloroform zu 5 ccm gelöst, zeigen im 2 dm-Rohr $\alpha = -4,62^\circ$; $[\alpha]_D^{18} = -133,8^\circ$.

Disaccharide mit 3 Schwefelatomen.

Trithio-di-d-galaktose.²⁾

Mol.-Gewicht: 426,39.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{26}O_{10}S_3$. 33,77% C, 6,15% H, 22,55% S.



1) Fritz Wrede, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 1756 [1919].

1) Fritz Wrede, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **52**, 1788 [1915].
2) Wilhelm Schneider u. Annemarie Beuthler, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **52**, 2135–2149 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 203.

Darstellung: 9 g d-Galaktose werden in Pyridinlösung mit Schwefelwasserstoff unter Ausschluß des Luftsauerstoffs gesättigt. Diese Schwefelwasserstoffsättigung wird außer am Tage des Versuchsbeginnes am darauffolgenden 2., 4. usw. und 10. Tage, jedesmal 6—8 Stunden unter Kältemischung-Kühlung durchgeführt. Während der Pausen wird die Reaktionsmischung bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Am 2., spätestens am 4. Tage beginnt sich die Lösung infolge der Bildung eines aus feinen Nadelchen bestehenden Niederschlages zu trüben. Der Niederschlag erreicht seine maximale Menge am 11. Tage. Die Krystalle werden jetzt abgesaugt, erst mit Pyridin, welches mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, dann mit Benzol gewaschen. Nach dem Abdunsten des Benzols bleibt eine Substanz zurück, welche Krystallpyridin enthält und die Zusammensetzung $C_{12}H_{26}O_{10}S_3 + 3 C_5H_5N$ besitzt. Das Präparat verliert an der Luft schnell sein Pyridin und geht in die luftbeständige Trithio-digalaktose über. Ausbeute 1,4—2,7 g. Aus der Mutterlauge lassen sich noch weitere drei Fraktionen mittels absolutem Äther abscheiden, die sämtlich eine gleiche Elementarzusammensetzung haben, wie die Trithio-digalaktose, aber abweichende physikalische und chemische Eigenschaften besitzen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Trithio-digalaktose ist luftbeständig, riecht ein wenig nach Schwefelwasserstoff. Sie schmilzt bei 139—142° (mehrere verschiedene Präparate). Spaltet in der Nähe ihres Schmelzpunktes Schwefelwasserstoff ab. Es löst sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser, doch riechen diese Lösungen nach Schwefelwasserstoff. Nach längerem Kochen mit Wasser wird sie vollständig in Galaktose und Schwefelwasserstoff gespalten. Sie ist sehr leicht löslich in ammoniak- oder pyridinhaltigem Wasser, in verdünnten Säuren und Alkalien. In reinem Pyridin löst sie sich ziemlich leicht, konnte aber aus keiner ihrer Lösungen krystallinisch abgeschieden werden. Silbernitrat gibt sofort eine Fällung aus Silbersulfid. Die weiteren, durch Zusatz von absolutem Äther entstandenen Fraktionen sind undeutlich krystallinisch, besitzen einen höheren Schmelzpunkt, nämlich Fraktion II schmilzt bei 160—165°, Fraktion III bei 179—183°, Fraktion IV bei 183°. Sie enthalten ihren Schwefelatom stärker gebunden als Fraktion I, was durch die langsamere Schwefelsilberbildung bei Zugabe von Silbernitrat hervorgeht. — 0,4964 g Trithio-di-galaktose in Wasser durch gelindes Erwärmen zu 20 ccm gelöst, zeigt eine Anfangsdrehung von $\alpha_D^{23} = +1,5^\circ$, nach 24 Stunden $+3,25^\circ$, nach fünf Tagen $+2,25^\circ$. Hiernach berechnet sich die spezifische Enddrehung zu $[\alpha]_D^{23} = +45,33^\circ$ unter der Annahme, daß ihr Molekül unverändert blieb, was jedenfalls nicht zutreffend ist. In pyridinhaltigem Wasser wurde ein Endwert von $[\alpha]_D^{20} = +61,03^\circ$ beobachtet.

Derivate: Dodekaacetyl-trithio-di-d-galaktose, $C_6H_7(O \cdot CO \cdot CH_3)_6(S \cdot CO \cdot CH_3) \cdot S \cdot C_6H_7(O \cdot COCH_3)_6(S \cdot CO \cdot CH_3)$. 2 g Trithio-digalaktose werden mit 12 g Essigsäureanhydrid und 20 g trockenem Pyridin durch 48stündiges Stehenlassen acetyliert. Die braune Lösung wird dann in die 4—5fache Menge Eiswasser gegossen, die abgeschiedenen Flocken abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. — Feine Blättchen vom Schmelzpunkt 157°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform. 0,5030 g Substanz, in Acetylentetrachlorid zu 20 ccm gelöst, zeigten im 2 dm-Rohr $\alpha_D^{20} = +1,25^\circ$; $[\alpha]_D^{25} = +24,8^\circ$. Das Molekulargewicht wurde zu 892 bestimmt (berechnet 930; 0,3761 g in 15,139 g Benzol, $\Delta = 0,142^\circ$).

Trisaccharide mit 1 Atom Schwefel bzw. Selen.

Cellosyl-glucosylsulfid¹⁾.

Mol.-Gewicht: 520,3.

Zusammensetzung: 41,51% C, 6,20% H, 6,16% S



Darstellung: Aus dem Acetat durch Verseifen mit methylalkoholischem Ammoniak in gewohnter Weise. Nach dem Einengen im Vakuum wird der Zucker mit Äther ausgefällt.

Physiologische Eigenschaften: Emulsin spaltet aus dem Trisaccharid Glucose ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes Pulver, das sich bei etwa 160° zersetzt. $[\alpha]_D^{11} = -46,73^\circ$ (0,107 g Substanz gelöst in 5 ccm Wasser geben im 1 dm-Rohr $\alpha = -2,00^\circ$). — Löst sich leicht in Wasser und in verdünntem Alkohol. In organischen Lösungen

¹⁾ Fritz Wrede, Zeitschr. f. physiol. Chemie **112**, 1—13 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 733.

mitteln ist sie schwer bis unlöslich, Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. Beim Kochen mit alkalischer Bleilösung erfolgt Bildung von Schwefelblei.

Derivate: Hendekaacetat des Cellosyl-glucosylsulfids $C_6H_7O_5(CH_3CO)_4 \cdot C_6H_7O_5(CH_3 \cdot CO)_3 \cdot S \cdot C_6H_7O_5(CH_3CO)_4$. 7 g Acetobromcellobiose und 7 g Aceto-bromglucose werden fein miteinander verrieben und in etwa 30 cem 96 proz. Alkohol suspendiert. Hierzu gibt man eine Lösung von Kaliumsulfid, die aus 1,1 g Kaliummetall gelöst in 100 cem Alkohol bereitet war. Nach Aufkochen wird die Lösung eingeeengt, mit Eiswasser versetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird in 350 cem kochendem Alkohol gelöst. Nach 24 Stunden Stehen wird abgesaugt. — Die Verbindung bildet, aus Methylalkohol umkrystallisiert, derbe rhombische Plättchen vom Schmelzpunkt 163°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Chloroform. $[\alpha]_D^{18} = -34,07$ in Chloroform.

Cellosyl-glucosylselenid¹⁾.

Mol.-Gewicht: 567, 5.

Zusammensetzung: 13,96% Se



Darstellung: Durch Verseifen des Acetats mit methylalkoholischem Ammoniak.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin bei 37° während 48 Stunden unter Bildung von Glucose gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelblichweißes Pulver von süßem Geschmack. Zersetzt sich bei etwa 160°.

Derivate: Hendekaacetat des Cellosyl-glucosylselenids, $C_{40}H_{54}O_{26}Se$. Darstellung analog der des Sulfids (s. oben). Aus Methylalkohol dicke rhombische Plättchen, zu Rosetten vereinigt. Schmelzpunkt 141°. $[\alpha]_D^{17} = -39,76^\circ$ (7,585 mg in 0,267 Essigester, spez. Gewicht 0,903; im 1-dm-Rohr $\alpha = -1,02^\circ$). Eigenschaften wie die des Sulfids. Mit verdünnter Salpetersäure scheidet sich rotes Selen ab.

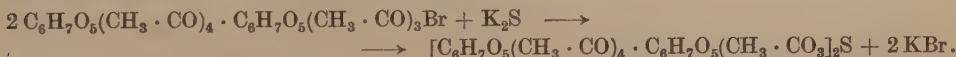
Tetrasaccharide mit 1 Atom Schwefel bzw. Selen.

Dicellobiosylsulfid (Dicellosylsulfid)²⁾.

Mol.-Gewicht: 682,52.

Zusammensetzung: $C_{24}H_{42}O_{20}S$.

Darstellung: Die Synthese erfolgt analog derjenigen der schwefel- bzw. selenhaltigen Disaccharide. — Acetobromcellobiose reagiert z. B. mit Kaliumsulfid unter Bildung eines schön krystallisierenden Tetradekaacetylthiotetrasaccharids, nach der Gleichung:



Um die Verbindung zu erhalten, werden 0,8 g metallisches Kalium in 50 cem 98 proz. Alkohol gelöst, die eine Hälfte der Lösung mit trockenem Schwefelwasserstoff gesättigt, die beiden Hälften der Lösung vermischt und mit 14 g Acetobromcellobiose versetzt. — Das beim Abkühlen in feinen Nadeln krystallisierende Kondensationsprodukt wird mit Alkohol und Wasser gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 5 g. — Die Verbindung schmilzt bei 267°, ist leicht löslich in Chloroform und warmem Essigäther, wenig löslich in Benzol und in heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser. Durch Kochen mit Säuren erfolgt keine merkliche Veränderung. Die Molekulargewichtsbestimmung in Nitrobenzollösung nähert sich dem theoretischen Wert 1271. Das Drehungsvermögen in Chloroformlösung beträgt bei 0,2873 g zu 5 cem gelöst, $[\alpha]_D = -36,4^\circ$.

Dicellobiosylsulfid wird erhalten, indem man 2 g des Acetylderivates in 20 cem absolutem, bei 0° mit Ammoniak gesättigtem Methylalkohol suspendiert, nach völliger Lösung (6 Stunden) und noch 2 Stunden unter vermindertem Druck verdampft und den Rückstand mit heißem Alkohol von 90% auskocht. — Beim Abkühlen fällt das Tetrasaccharid als amorphes Pulver aus. — Es ist leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in warmem 90 proz.

¹⁾ Fritz Wrede, Zeitschr. f. physiol. Chemie **112**, 1—13 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 783.

²⁾ Fritz Wrede, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 115 [1919].

Alkohol, kaum löslich in absolutem Alkohol. Sintert bei 80° und schäumt bei etwa 100° auf, schmeckt süß. — Das Drehungsvermögen beträgt in wässriger Lösung $[\alpha]_D = -48,3^\circ$.

Dicelloselenid¹⁾.

Mol.-Gewicht: 729,5.

Zusammensetzung: 10,86% Se;



Darstellung: Tetradecaacetyldicelloselenid wird mit ammoniakalischem Methylalkohol verseift. Es wird im Vakuum eingeengt und mit Äther gefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorph. Zersetzt sich bei 215° unter Abscheidung von Selen unter vorheriger Sinterung. $[\alpha]_D^{20} = -85,93^\circ$ (0,1542 g in 5 ccm Wasser zeigen im 2-dm-Rohr $\alpha = -5,30^\circ$). Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. Mit 50 proz. Salpetersäure erfolgt Abscheidung von Selen. Reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Durch verdünnte Säuren und durch Emulsin erfolgt Abspaltung von Glucose.

Derivate: Tetraacetyl-dicelloselenid, $C_{52}H_{70}O_{34}Se$. Man löst 0,4 g blankes Kaliummetall in 40 ccm 96 proz. Alkohol, halbiert und sättigt die eine Hälfte mit trockenem Selenwasserstoff in einem gegen Luftsauerstoff sorgfältig geschützten Gefäße. Der überschüssige Selenwasserstoff wird verjagt. Nach Zusammengießen der beiden Flüssigkeiten wird zum Sieden erhitzt und 7 g Acetobromcellose, die mit 20 ccm Alkohol verrieben war, hinzugegeben. Kocht auf, läßt langsam abkühlen. Meist krystallisiert der gewünschte Körper aus. Er wird in Chloroform gelöst, die Lösung durch Kieselgur filtriert und mit Alkohol versetzt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus viel Alkohol bildet die Verbindung feine, fast weiße Nadelchen, vom Schmelzpunkt 252° (unkorr.). $[\alpha]_D^{20} = -47,74^\circ$ (0,1152 g in 5 ccm Chloroform zeigen im 2 dm-Rohr $\alpha = -2,20^\circ$). In Chloroform löslich, sonst schwer bis unlöslich.

Anhang (Bd. II, S. 439; Bd. VIII, S. 235).

Allgemeines über Alkohole und Säuren der Zuckerreihe.

Nachweis kleiner Mengen von Alkoholen und Säuren der Kohlenhydratreihe²⁾. Die Methode ist für den Nachweis kleiner Mengen Glycerin ausgearbeitet worden, aber die Homologen des Glycerins sowie deren Carbonsäuren reagieren ähnlich. Man verfährt folgendermaßen: 2—3 ccm einer 1 proz. oder 1 promill. Lösung von Glycerin in Wasser werden mit genau 3 Tropfen (= 0,12 ccm) n-NaOCl versetzt und 1 Minute gekocht. Dann fügt man abermals 3 Tropfen n-NaOCl hinzu und läßt wiederum 1 Minute lang sieden. Zu der noch heißen Flüssigkeit gibt man 3 Tropfen 25 proz. Salzsäure und kocht 30—60 Sekunden zur Zerstörung evtl. noch vorhandenen Hypochlorits bzw. zur Austreibung des Halogens, wobei eine völlig farblose Flüssigkeit entstehen muß. Dann versetzt man mit der gleichen Menge rauchende Salzsäure und einer kleinen Messerspitze Orcin. Beim Kochen färbt sich die Mischung schnell schön violett oder grünblau. Sie zeigt direkt einen Absorptionsstreifen, der meist sehr viel deutlicher nach Ausschüttelung mit reinem Amylalkohol zutage tritt, wobei eine eingetretene Ausscheidung sich löst. Der Absorptionsstreifen liegt im Gelb, der Amylalkoholauszug ist bei richtiger Ausführung schön blaugrün oder blauviolett gefärbt. Es kommen auch gelbbraune Nuancen vor; beweisend ist nur der typische Absorptionsstreifen.

Es empfiehlt sich, namentlich wenn unreine Lösungen vorliegen, die Ausschüttelung des Farbstoffes mit Amylalkohol sofort vorzunehmen, denn es kommt vor, daß der anfangs sehr scharfe Streifen wieder undeutlich wird.

In 1 proz. Lösung geben folgende Alkohole bei gleicher Behandlung mit Hypochlorit eine reduzierende Lösung und mit Orcin eine positive Farbprobe.

Erythrit	d-Mannit
Adonit	d-Sorbit
l-Arabit	Dulcit.

¹⁾ Fritz Wrede, Zeitschr. f. physiol. Chemie **112**, 1—13 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 783.

²⁾ C. Neuberg u. S. A. Mandel, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **66**, 4 [1916].

Kräftig positiv reagieren die Hexonsäuren, die in Form der Salze oder in freiem Zustande verwendet werden können. Offenbar findet ein Abbau zu Pentosen statt.

Positive Reaktion geben d-gluconsaures Calcium, d-Mannonsäurelacton, d-galaktonsäures Cadmium, d-Glucosaminsäure.

Von den Hexosen reagieren nach Hypochloritbehandlung d-Glucose, d-Mannose und d-Galaktose positiv, ebenso verhält sich d-Glucosaminchlorhydrat.

Die Färbung des Amylalkoholauszuges ist manchmal mehr olivbraun, doch ist ein typischer Absorptionsstreifen wahrnehmbar, wahrscheinlich herrührend von Abbauprodukten der Zucker.

1. Alkohole der Zuckerreihe (Bd. II, S. 439; Bd. VIII, S. 235).

Allgemeine physiologische Eigenschaften: Durch die parasitischen Mikroben *Diplococcus lymantriae*, der Raupen von *Lymantria dispar* werden alle Zucker und Zuckeralkohole außer Dulcitol unter Bildung von Säuren energisch vergoren¹⁾.

Tetrite, Erythrite.

Anti- oder Mesoerythrit (Bd. II, S. 439; Bd. VIII, S. 235).

Vorkommen: Früher gemachte Angabe, daß in mehreren Roccellen dl-Erythrit vorkomme, wird berichtigt. Die aus Flechten und anderen Kryptogamen erhaltene Substanz ist von dl-Erythrit verschieden. Sie kann als Mesoerythrit oder Threit bezeichnet werden. Der Sitz des Zuckers ist in der Rinde, in den Pilzfäden, die Gonidienschicht enthält ihn nicht²⁾.

Nachweis und Bestimmung: Die üblichen Verfahren zur Untersuchung und die Reinheitskriterien³⁾.

Physiologische Eigenschaften: Erythrit wird von *Micrococcus spumaeformis* nicht assimiliert⁴⁾. Drusenstrepococcus spaltet Erythrit nicht⁵⁾.

Keine Bildung von Säuren durch *Bacillus phenologenes* in Peptonwasser mit Erythrit usw.⁶⁾.

Wird durch *Acetobacter melanogenum* Beijerinck in Erythrulose übergeführt⁷⁾. Unwirksamer Stoff bezüglich der Bildung von Harnstoff spaltendem Ferment durch Bakterien⁸⁾. Wirkt auf quergestreifte Muskeln nicht contracturerregend⁹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löslichkeit bei 20–25° in 100 g Wasser 61,50 g, in 100 g 50 proz. Pyridin 8,47 g, in reinem Pyridin 2,50 g¹⁰⁾. Säuredissoziationskonstante $1,25 : 10^{-14}$ ¹¹⁾. Ist eine erheblich schwächere Säure als der zugehörige Zucker¹²⁾. Gibt in 1 proz. Lösung die positive Farbenreaktion mit Orcin¹³⁾. Erythrit übt keinen Einfluß auf die Zersetzung des Diazoessigesters aus¹⁴⁾.

¹⁾ A. Paillot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **164**, 525–527 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 114.

²⁾ O. Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **92**, 425–466 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 336.

³⁾ Carl Pfanstiehl u. Robert S. Black, Journ. of industr. a. engin. chem. **13**, 685–687 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1030.

⁴⁾ Henri Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **160**, 151–152 [1915].

⁵⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **76**, 111–117 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

⁶⁾ Albert Berthelot, Annales de l'Inst. Pasteur **32**, 17–36 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 130.

⁷⁾ H. J. Waterman, Chem. Weekblad **10**, 718–730 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1605.

⁸⁾ Martin Jacoby, Biochem. Zeitschr. **79**, 35–50 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 793.

⁹⁾ G. Schwenker, Archiv f. d. ges. Physiol. **157**, 371–452 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 64.

¹⁰⁾ William M. Dehn, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1399–1404 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 49.

¹¹⁾ Leonor Michaelis u. Davidow, Biochem. Zeitschr. **46**, 131 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 2149.

¹²⁾ Leonor Michaelis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 3683–3693 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 345.

¹³⁾ Carl Neuberg u. J. A. Mandel, Zeitschr. d. Vereins Deutsch. Zuckerind. **1916**, 4–8; Chem. Centralbl. **1916**, I, 439.

¹⁴⁾ G. Calcagni, Gaz. chim. ital. **44**, II, 447–455 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 888.

Derivate: Trierythritbariumhydroxyd¹⁾ $C_{12}H_{32}O_{14}Ba$. Durch Einführung von 1 Mol. Bariumhydroxyd in 6 Mol. einer konzentrierten Erythritlösung, Einengen über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd, Filtrieren und Versetzen mit Aceton; das abgeschiedene Öl wird beim Evakuieren über Phosphorpentoxyd fest. — Gelblichweiße wachsartige Masse; nach Verreiben mit Alkohol, mikrokristallinisch; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Methylalkohol. — Die wässrige Lösung ist stark alkalisch. — Sehr hygroskopisch und nimmt an der Luft Kohlensäure auf.

Monoaceton-erythrit²⁾ $C_4H_8O_4(C_3H_5) = C_7H_{14}O_4$ (162,11). Fein gepulverter und gesiebter inaktiver Erythrit (käufliches Präparat) wird mit der sechzehnfachen Gewichtsmenge Aceton, das 25% Wasser und 1% Salzsäure enthält, geschüttelt. Im Laufe von etwa $\frac{1}{2}$ Stunde tritt Lösung ein. Die Flüssigkeit wird 17 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Zur Entfernung der Salzsäure schüttelt man mit überschüssigem Silbercarbonat, klärt, wenn nötig, das Filtrat mit Tierkohle und verdampft die Flüssigkeit im Vakuum der Wasserstrahlpumpe. Hierbei geht der größere Teil des bei der Reaktion gebildeten Diaceton-erythrits in die Vorlage. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten kristallinisch. Um den noch vorhandenen Diaceton-erythrit völlig zu entfernen, wird die zerkleinerte Masse mit Petroläther ausgekocht und aus dem Rückstand der Monoacetonerythrit mit viel heißem Äther ausgelaugt, wobei unveränderter Erythrit zurückbleibt. Wird die eingeeengte ätherische Lösung mit Petroläther versetzt, so scheidet sich der Monoaceton-erythrit zunächst als Öl ab, erstarrt aber beim starken Abkühlen bald kristallinisch. Die Ausbeute beträgt 50—55% vom Gewicht des angewandten Erythrits, während 30—33% von diesem zurückgewonnen werden. Das übrige ist in Diaceton-erythrit verwandelt. Glänzende Blättchen; Schmelzpunkt nach geringem vorherigen Sintern bei 75—76°. Destilliert bei höherer Temperatur. Löst sich leicht in Wasser, Essigäther und warmem Benzol; etwas schwerer in Äther. In Petroläther ist es recht schwer löslich; ziemlich leicht wird es von kochendem Ligroin aufgenommen. Schmeckt bitter, aber nicht so unangenehm wie Diaceton-erythrit.

Diacetyl-erythrit³⁾ $C_4H_8O_4(CO \cdot CH_3)_2 = C_8H_{14}O_6$ (206,11). 5 g Diacetyl-aceton-erythrit werden mit 50 ccm $n/2$ -Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, wobei nach etwa 10 Minuten klare Lösung eintritt. Die Flüssigkeit bleibt dann 1 Stunde stehen und wird nun durch Schütteln mit Silbercarbonat von der Salzsäure befreit. Die filtrierte Flüssigkeit enthält etwas Silber und wird deshalb mit Schwefelwasserstoff behandelt. Ist die wiederum filtrierte Lösung trübe oder gefärbt, so wird sie mit Tierkohle geschüttelt, wieder filtriert und unter vermindertem Druck verdampft. Das zurückbleibende farblose Öl läßt sich im Hochvakuum leicht destillieren. Unter 0,45 mm Druck geht es bei einer Temperatur des Bades von 158—165° über. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Öl ist in der Kälte zähflüssig und schmeckt viel weniger bitter als der Acetonkörper.

Es ist ein Gemisch; bei längerem Stehen nach etwa einer Woche bilden sich Krystalle. Viel rascher erfolgt die Krystallisation beim Impfen. Aber ein erheblicher Teil bleibt dauernd sirupös. Man muß deshalb, wenn die Krystallisation nicht mehr fortschreitet, die Masse zwischen gehärtetem Fließpapier scharf pressen und erhält so ungefähr ein Drittel der ursprünglichen Menge in fester Form. Die Krystalle werden in warmem Äther gelöst; durch Zusatz von Petroläther erhält man schmale lange Prismen oder kürzere derbe Formen. Nach mehrmaligem Umlösen schmelzen sie bei 89—91°, nachdem kurz vorher Sinterung eingetreten war.

Der krystallisierte Diacetyl-erythrit scheint ein ziemlich einheitliches Präparat zu sein. Er löst sich sehr leicht schon in kaltem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Äther, leichter in warmem und Essigäther. Erschmeckt schwach bitter und reagiert in wässriger Lösung auf Lackmus neutral.

Diacetyl-aceton-erythrit⁴⁾ $C_4H_8O_4(C_3H_5)(COCH_3)_2 = C_{11}H_{18}O_6$ (246,14). 5 g Monoaceton-erythrit werden mit 12,6 g Essigsäureanhydrid (4 Mol.) in 12,5 g trockenem Pyridin (5 Mol.) gelöst. Das Gemisch bleibt 24 Stunden bei Zimmertemperatur, wobei es sich schwach gelblich färbt. Es wird dann auf Eis gegossen, das abgeschiedene Öl ausgeäthert und die ätherische Lösung sorgfältig mit Wasser und Bicarbonat gewaschen, um alle Säure zu entfernen. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterläßt beim Verdampfen ein farbloses Öl, das unter 0,2 mm Druck bei einer Temperatur des Bades von 115—130° zum allergrößten Teile destilliert. Das dünnflüssige und sehr bitter schmeckende Öl besitzt die Zusammensetzung des Diacetyl-aceton-erythrits.

¹⁾ Adolf Grün, Monatshefte f. Chemie **37**, 205 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 644.

²⁾ E. Fischer u. Charlotte Rund, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 90 [1916].

³⁾ E. Fischer u. Charlotte Rund, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 98 [1916].

⁴⁾ E. Fischer u. Charlotte Rund, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 97 [1916].

Das Öl ist in kaltem Wasser in ziemlich erheblicher Menge löslich; beim Erhitzen der gesättigten Lösung setzt wieder starke Trübung ein.

Dibenzoyl-aceton-erythrit¹⁾ $C_4H_6O_4(C_6H_5CO \cdot C_6H_5)_2 = C_{21}H_{22}O_6$ (370,18). 5 g Monoaceton-erythrit werden mit 9,5 g (2,2 Mol.) Benzoylchlorid und 9 g Chinolin (2,3 Mol.) 6 Stunden auf 70° erhitzt. Die anfangs klare Lösung trübt sich schon nach kurzer Zeit durch Ausscheidung von Krystallen und erstarrt allmählich zum größeren Teil. Man behandelt jetzt mit Wasser und Äther, wobei klare Lösung eintritt, trocknet die abgehobene ätherische Schicht mit Natriumsulfat und verdampft unter vermindertem Druck; das zurückbleibende dunkelgelbe Öl krystallisiert beim Erkalten. Das Produkt wird aus 55–60 ccm heißem Methylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist sehr gut.

Die Substanz schmilzt bei 70° und läßt sich in kleiner Menge destillieren. Sie ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol, woraus sie in hübschen mikropischen Prismen krystallisiert. In Petroläther ist es recht beträchtlich löslich.

Durch ein Gemisch von wässriger Salzsäure und Eisessig wird die Acetonverbindung ziemlich rasch verändert, offenbar unter Abspaltung des Acetons, und das Produkt ist höchstwahrscheinlich der Hauptmenge nach Dibenzoyl-erythrit. Aber es ist bisher nicht gelungen, das Öl zu krystallisieren und als einheitlichen Körper zu charakterisieren. Das Präparat ist sicher verschieden von dem krystallisierten Dibenzoyl-erythrit, den Einhorn und Hollandt²⁾ neben Tribenzoyl-erythrit bei der Benzoylierung von Erythrit in Pyridinlösung erhielten.

Di-(p-brom-benzoyl)-aceton-erythrit³⁾ $C_4H_6O_4(C_6H_4BrCO \cdot C_6H_4Br)_2 = C_{21}H_{20}O_6Br_2$ (528,00). 5 g Monoaceton-erythrit werden mit 15 g p-Brom-benzoylchlorid (2,2 Mol.) und 9,1 g trockenem Chinolin (2,3 Mol.) 6 Stunden auf 70° erhitzt. Die anfangs klare Lösung ist zum Schluß in eine feste Masse verwandelt. Sie wird zur Lösung des Chinolin-hydrochlorides zweimal mit ziemlich viel kaltem Alkohol und zum Schluß mit Wasser verrieben. Den Rückstand löst man in warmem Benzol. Auf Zusatz von Petroläther erfolgt rasch Krystallisation. Die Ausbeute beträgt etwa 13–14,5 g oder 80–90% der Theorie. Zur völligen Reinigung wird mehrmals aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert. — Die Substanz schmilzt nach vorherigem Sintern bei 147–148° (korr.). Sie löst sich leicht in heißem Benzol, kochendem hochsiedendem Ligroin und Chloroform, etwas schwerer in heißem Alkohol und krystallisiert aus den meisten Lösungsmitteln in mikroskopischen, feinen biegsamen Nadeln. In kaltem Petroläther ist sie recht schwer, in Wasser so gut wie unlöslich.

Bei der Behandlung mit Eisessig und wässriger Salzsäure verhält sich die Substanz ebenso wie der Dibenzoyl-aceton-erythrit. Es entsteht ein fast farbloses Öl, das in Petroläther schwer löslich ist und bisher nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

α -Diacetyl-di-(p-brom-benzoyl)erythrit³⁾ $C_4H_6O_4(CO \cdot C_6H_4Br)_2(CO \cdot CH_3)_2 = C_{22}H_{20}O_8Br_2$ (572,00). Entsteht aus dem Di(brom-benzoyl)-aceton-erythrit durch lange Einwirkung von Salzsäure in Eisessiglösung, wobei als Zwischenprodukt der Di-(brombenzoyl)-erythrit anzunehmen ist.

Man löst 3 g Di-(brom-benzoyl)-aceton-erythrit in 36 ccm heißem Eisessig, kühlt ab, bis eben Krystallisation erfolgt, und versetzt mit 30 ccm Eisessig, dem etwa 10% gasförmige Salzsäure zugeführt sind. Die jetzt wieder klare Flüssigkeit bleibt 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur. Man versetzt nun mit Eiswasser, wobei ein weißes Öl ausfällt, neutralisiert mit Kaliumcarbonat und extrahiert das Öl mit Äther. Die beim Verdampfen des Äthers bleibende zähe Masse wird sofort in Alkohol gelöst und diese Lösung bis zur Trübung mit Wasser verdünnt. Beim längeren Stehen in der Kälte und öfterem Reiben erfolgt Krystallisation. Ausbeute etwa 1,8 g. Wenn den Krystallen Öl beigemischt ist, müssen sie abgepreßt werden. Schmelzpunkt zwischen 83° und 86°. Es löst sich leicht in Aceton, Essigäther, Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, Äther, wenig in Petroläther und fast gar nicht in Wasser.

β -Diacetyl-di-(p-brom-benzoyl)-erythrit⁴⁾ $C_4H_6O_4(CO \cdot C_6H_4Br)_2(CO \cdot CH_3)_2 = C_{22}H_{20}O_8Br_2$ (572,00). Entsteht aus dem krystallisierten Diacetyl-erythrit. 1 g desselben wird mit 2,5 g p-Brom-benzoylchlorid und 2,8 g Chinolin 6 Stunden auf 65° erwärmt. Die Mischung scheidet bald salzsaures Chinolin ab und ist zum Schluß gelb gefärbt. Nach dem Erkalten wird die Masse 1–2 mal mit kaltem Alkohol verrieben, bis sie fast farblos ist, dann abfiltriert und aus heißem Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist recht gut.

¹⁾ E. Fischer u. Charlotte Rund, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 94 [1916].

²⁾ Einhorn und Hollandt, Annalen d. Chemie **301**, 101 [1898].

³⁾ E. Fischer u. Charlotte Rund, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 96 [1916].

⁴⁾ E. Fischer u. Charlotte Rund, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 99 [1916].

Die Substanz schmilzt nicht ganz scharf bei 150—152° (korr.), also fast 70° höher als die isomere Verbindung. Sie ist dementsprechend auch etwas schwerer löslich. Sie löst sich leicht in Chloroform, ein wenig schwerer in Aceton und Essigäther, noch schwerer in Alkohol und nur sehr wenig in Petroläther.

Tetragalloyl-erythrit¹⁾ $C_4H_6O_4[CO \cdot C_6H_2(OH)_3]_4$. Aus Tetra-(triacetyl-galloyl)-erythrit durch Verseifung mit 5n-Salzsäure in heißem Eisessig. Beim Abkühlen fällt der Tetragalloyl-erythrit in kleinen Drüsen aus. Ausbeute 79%. Zur Reinigung wird in einer Mischung von gleichen Teilen Aceton und Wasser heiß gelöst und das Aceton weggekocht, wobei Krystallisation erfolgt. Die Substanz färbt sich im Capillarrohr von etwa 288° braun und zersetzt sich ungefähr 20° höher völlig. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, auch in heißem Wasser ziemlich schwer, ebenso in Alkohol und Aceton, dagegen leichter in Gemischen dieser Lösungsmittel mit Wasser. Fällung mit Gelatine ist in einer verdünnten alkoholischen Lösung deutlich vorhanden. Eine alkoholische Lösung gibt mit Kaliumacetat eine deutliche Fällung¹⁾.

Tetra-(triacetyl-galloyl)-erythrit¹⁾ $C_4H_6O_4[CO \cdot C_6H_2(O \cdot COCH_3)_3]_4$. Aus Erythrit mit Triacetyl-galloylchlorid in Gegenwart von Chinolin in Chloroformlösung. Das Rohprodukt wird in Aceton gelöst und mit Wasser bis zu bleibender Trübung versetzt. Beim Reiben scheiden sich lange, biegsame Nadeln aus in einer Ausbeute von 60% der Theorie. Hat keinen eigentlichen Schmelzpunkt. Von etwa 165° tritt starke Sinterung ein, die Masse wird bei 185° ganz klar und wenige Grad höher dünnflüssig. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester, viel schwerer in Benzol und besonders in Alkohol.

Pentite.

Adonit (Bd. II, S. 443; Bd. VIII, S. 236).

Physiologische Eigenschaften: Drusenstreptokokkus spaltet Adonit nicht²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gibt in 1proz. Lösung die positive Farbenreaktion mit Orcin³⁾.

I-Arabit (Bd. II, S. 444; Bd. VIII, S. 236).

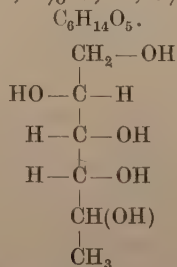
Physikalische und chemische Eigenschaften: Gibt in 1proz. Lösung positive Farbenreaktion mit Orcin³⁾.

Methylpentite.

Fucit.⁴⁾

Mol.-Gewicht: 156.

Zusammensetzung: 43,37% C, 8,43% H, 48,20% O.



¹⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 829—854 [1917]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 1009.

²⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **76**, 111—117 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

³⁾ Carl Neuberg u. J. A. Mandel, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1916**, 4—8; Chem. Centralbl. **1916**, I, 439.

⁴⁾ E. Votoček u. R. Potmešil, Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmens **39**, 198—199 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 605; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 3653 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 22.

Darstellung: Fucose wird durch 2½proz. Natriumamalgam unter Kühlen reduziert. Die Reaktionsflüssigkeit wird mit Schwefelsäure stets schwach sauer erhalten. — Die Reduktion dauert mehrere Wochen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird die Verbindung gereinigt¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Silberglänzende Blättchen aus heißem Alkohol. Schmelzpunkt 153—154°, $[\alpha]_D^{20} = +4,7^\circ$ (13 cem der wässrigen Lösung enthalten 0,3991 g Fucit und 1,3 g krystallisierten Borax).

d, l-Rhodeit.

Bildung: Entsteht durch Zusammenbringen gleicher Mengen von Fucit und Rhodeit in heißem absolutem Alkohol. — Schmelzpunkt 168—170°¹⁾.

Hexite.

Dulcit (Bd. II, S. 447; Bd. VIII, S. 237).

Nachweis und Bestimmung: Angegeben werden die üblichen Verfahren zur Untersuchung und die Reinheitskriterien mitgeteilt²⁾.

Physiologische Eigenschaften: Drusenstreptokokkus spaltet Dulcit nicht³⁾. Spaltvermögen von Typhusbacillen gegen Dulcit⁴⁾. Aus Stuhlproben bei einer akuten Gastroenteritis-epidemie isolierte Stämme von *Proteus vulgaris* griffen Dulcit nicht an⁵⁾. Durch die parasitischen Mikroben, *Diplococcus lymantriae*, der Raupen von *Lymantria dispar* werden alle Zucker und Zuckerkalkohole außer Dulcit unter Bildung von Säuren energisch vergoren⁶⁾.

Verschiedene Bacillen zeigen in Nährlösungen, unabhängig von der Art des entstehenden Zuckers, denselben charakteristischen Verlauf der Entwicklung und des Stoffwechsels wie der *Colibacillus* in glucosehaltiger Nährlösung, nur gegenüber Dulcit sind die Erscheinungen anscheinend verschieden⁷⁾. Auf Grund des Verhaltens gegen Dulcit könnte man zwei Gruppen von Enterokokken unterscheiden, solche, welche Dulcit angreifen und solche, welche nicht. Das agglutinatorische Verhalten der Stämme stützt jedoch diese Annahme nicht⁸⁾. Von den vier Stämmen des *Bacillus melolonthae* reagieren in Peptonwasser mit Dulcit B positiv (+), A, C und D negativ (—)⁹⁾. Wirkung der Mikroben auf Dulcit: 1. Unwirksame Mikroben, die Dulcit nicht angreifen; 2. Mikroben, die ohne Entwicklung von Gas angreifen; 3. Mikroben, die sie mit Entwicklung von Gas angreifen. — Nährböden: Schrägagarröhren mit Fleischbrühepeptonlackmusagar und 3proz. Peptonwasser; Dulcit zu 1,5% zugefügt¹⁰⁾.

¹⁾ E. Votoček u. R. Potmešil, Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmens **39**, 198—199 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 605; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 3653 [1913]; Chem. Central. **1914**, I, 22.

²⁾ Carl Pfanstiehl u. Robert S. Black, Journ. of industr. a. engin. chem. **13**, 685—687 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1030.

³⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **76**, 111—117 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

⁴⁾ Oscar Teague u. Kan-Ichiro-Morishima, Journ. of infectious diseases **26**, 52 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 556.

⁵⁾ Aimée Horowitz, Annales de l'Inst. Pasteur **30**, 307—318 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 24.

⁶⁾ A. Paillot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **164**, 525—527 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 114.

⁷⁾ A. Besson, A. Ranque u. Ch. Senez, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **82**, 107—109 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 104.

⁸⁾ Raoul Tricoire, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **83**, 221—222 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 781.

⁹⁾ A. Paillot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **163**, 531—534 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 260.

¹⁰⁾ A. Besson, A. Ranque u. Ch. Senez, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 930—933 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 663.

Untersuchte Bacillen	Agar	Peptonwasser	
	Umschlag	Umschlag	Gas
<i>B. faecalis alkaligenes</i> .	0	0	0
<i>B. pyocyaneus</i>	0	0	0
<i>B. Shiga</i>	0	0	0
<i>B. Hiß</i>	0	0	0
<i>B. Flexner</i>	0	0	0
<i>B. Typhi</i>	0	0	0
<i>B. Cholerae</i>	0	0	0
<i>B. Proteus</i>	0	0	0
<i>B. Paratyphi A</i>	0	+	+
<i>P. Paratyphi B</i>	+	+	+
<i>B. coli</i>	0	+	+

Keine Bildung von Säuren durch *Bacillus phenologenes* in Peptonwasser mit Dulcitol usw.¹⁾. Unwirksamer Stoff bezüglich der Bildung von Harnstoff spaltendem Ferment durch Bakterien²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gibt in 1proz. Lösung mit Orcin positive Farbenreaktion³⁾.

Derivate: **Didulcitolbariumhydroxyd**⁴⁾ $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 + 8 \text{H}_2\text{O}$. Entsteht aus einer wässrigen Lösung von 4 g Bariumhydroxyd und 3 g Dulcitol in der bei der Mannitverbindung beschriebenen Weise. — Gleicht in ihren Eigenschaften der Mannitverbindung.

α -Diaceton-dulcitol, Monoklin prismatisch; $a:b:c = 0,7661:1:1,0410$; $\beta = 93^\circ 59'$. — Beobachtete Formen $c\{001\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $k\{021\}$ o $\{111\}$. — Sehr vollkommen spaltbar parallel c , vollkommen nach b . — Die Ebene der optischen Achsen ist $\{010\}$. — Durch c ist das Interferenzbild der einen Achse sichtbar; für Gelb beträgt die Neigung der Achse gegen die Normale von c etwa 5° , für Blau etwa 4° , scheinbar in Luft nach vorn, d. h. im stumpfen Winkel β gelegen. — Die Ätzfiguren auf c -, b - und m -Flächen entsprechen vollkommen monoklin prismatischer Symmetrie; sie können durch kurzes Eintauchen in Alkohol oder Äthylalcohol leicht hervorgerufen werden⁵⁾.

α -Dibenzoyl-dulcitol⁶⁾ $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_8$ (390,18). — 1 g β -Dibenzoyldiacetondulcitol werden in 5 ccm kaltem Essigäther gelöst und 5 ccm rauchende Salzsäure zugefügt, wobei Mischung eintritt. Nach 3 Minuten wird mit 10 ccm Wasser versetzt, wobei teilweise Entmischung erfolgt, dann auf dem Wasserbad erhitzt und nach weiteren 5 Minuten nochmals 10 ccm Wasser zugefügt. Nachdem noch 5 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt war, scheidet sich aus der Flüssigkeit eine reichliche Menge mikroskopischer viereckiger Plättchen von α -Dibenzoyldulcitol. — Nach 12stündigem Stehen in der Kälte beträgt die Ausbeute 0,52 g oder 63% der Theorie. — Schmelzpunkt 210° . — Aus der ersten Mutterlauge krystallisieren nach mehrtägigem Stehen noch 0,2 g eines Präparates, das schon nach dem äußeren Habitus ein Gemisch ist und auch wesentlich tiefer schmilzt als der reine α -Dibenzoyldulcitol.

Hexa-p-chlorbenzoyl-dulcitol⁷⁾ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO})_6$. — Dulcitol in Chloroform suspendiert wird mit p-Chlorbenzoylchlorid und Chinolin 8 Tage lang geschüttelt ansteigend bis 60° , wobei das Reaktionsprodukt sich im Gemisch mit p-Chlorbenzoesäureanhydrid ausscheidet. — Man löst die Substanz mit Chloroform aus. — Kleine tafelförmige Krystalle aus Chloroform, Schmelzpunkt 238° . Ziemlich löslich in siedendem Bromoform. — Optisch inaktiv.

Hexapalmitoyldulcitol⁷⁾ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{CO})_6$. Dulcitol in Chloroform suspendiert, wird mit Palmitylchlorid und Chinolin 50 Stunden lang bei 50° geschüttelt und das Reaktionsprodukt mit kaltem Alkohol ausgefällt. — Weißes Pulver aus Äther und Alkohol + Chloroform. —

¹⁾ Albert Berthelot, Annales de l'Inst. Pasteur **32**, 17—36 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 130.

²⁾ Martin Jacoby, Biochem. Zeitschr. **79**, 35—50 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 793.

³⁾ Carl Neuberg u. J. A. Mandel, Zeitschr. f. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1916**, 4—8; Chem. Centralbl. **1916**, I, 439.

⁴⁾ Adolf Grün, Monatshefte f. Chemie **37**, 205—218 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, III, 644.

⁵⁾ E. Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 302 [1916].

⁶⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 289 [1916].

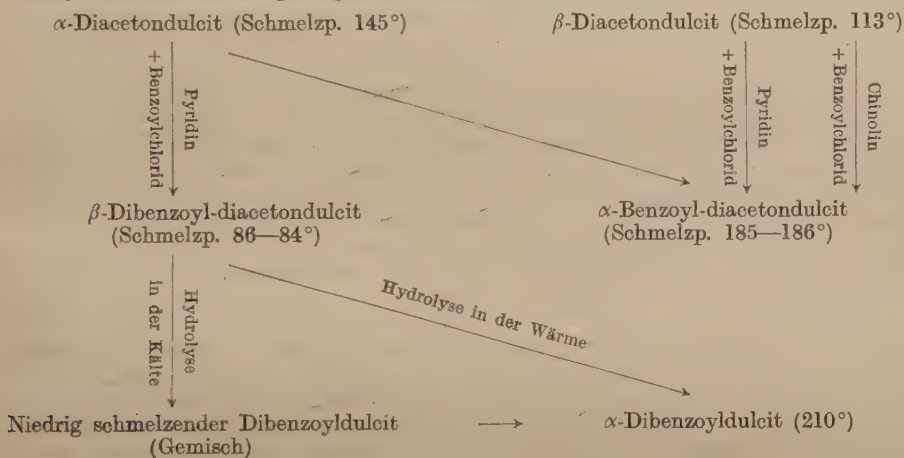
⁷⁾ Sven Odén, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 15 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 541.

Schmelzpunkt 74°. — Leicht löslich in Chloroform, ziemlich löslich in Benzol, Pyridin, Schwefelkohlenstoff und siedendem Äther, wenig löslich in Ligroin, Essigsäure, Essigäther, kaltem Aceton und kaltem Alkohol. Optisch inaktiv.

Hexa-p-nitrobenzoyldulcit¹⁾ $C_6H_8O_6(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_6$. — Dulcit in Chloroform suspendiert wird mit p-Nitrobenzoylchlorid und Chinolin 3 Tage lang geschüttelt bei 40°. — Gelblich weiße, spitze Nadeln aus Chloroform. Zersetzungspunkt 168°.

Benzoylacetondulcite.

Die gegenseitigen Beziehungen zwischen den Isomeren Diacetondulcite und die Di-benzoyldiacetondulcite zeigt folgendes Schema²⁾:



Diacetondulcit³⁾ $C_6H_8O_6(C_6H_5)_2$. 10 g gebeutelter Dulcit werden mit 250 ccm trockenem Aceton, das 1% Chlorwasserstoff enthält, auf der Maschine kräftig geschüttelt. — Nach etwa 4 Stunden ist fast alles gelöst. — Wird nach weiterem stündigem Stehen der Lösung die Salzsäure mit Silbercarbonat entfernt und das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft, so bleibt in fast quantitativer Ausbeute ein krystallinischer Rückstand, der nach scharfem Abpressen einen wechselnden Schmelzpunkt zeigt. — Manchmal beginnt die Masse gegen 100° zu schmelzen. Löst man dieses Produkt in 100 ccm heißem Aceton, fügt 75 ccm Petroläther hinzu und läßt die klare Lösung bei Zimmertemperatur möglichst ruhig stehen, so scheiden sich im Laufe von 24 Stunden derbe flächenreiche Krystalle aus, etwa 3 g, deren Schmelzpunkt schon über 140° liegt, und die durch weiteres Umkrystallisieren leicht an den konstanten Schmelzpunkt 145—146° gebracht werden können. — Diese Verbindung nennt E. Fischer α-Diacetondulcit. Versetzt man die erste Mutterlauge, welche diese α-Verbindung ausgeschieden hat, mit weiteren 150 ccm Petroläther, so erfolgt beim längeren Stehen bei Zimmertemperatur eine zweite Krystallisation. Diese kann noch etwas α-Verbindung enthalten, die Hauptmenge aber bilden hübsche, büschelförmig vereinigte Nadeln oder Prismen des β-Diacetondulcits, der in reinstem Zustande bei 113° schmilzt. — Seine Reinigung gelingt manchmal sehr rasch, in anderen Fällen ist die völlige Abtrennung der α-Verbindung recht schwierig. — Die Menge der β-Verbindung beträgt etwa 3 g. — Die letzten Mutterlaugen geben nach dem Einengen und abmaligen Fällen mit Petroläther eine dicke Krystallisation, die aber sehr unscharf schmilzt und offenbar ein Gemisch ist.

α-Diaceton-dulcit vom Schmelzpunkt 145—146°. — Er entsteht in großer Menge, wenn bei der Acetonylierung etwas stärkere Salzsäure angewandt und nach Entfernung der Säure die Lösung unter gewöhnlichem Druck verdampft wird.

25 g gebeutelter Dulcit werden mit 750 ccm trockenem Aceton, das 1½% Chlorwasserstoff enthält, auf der Maschine etwa 4 Stunden geschüttelt, bis Lösung eingetreten ist. Man läßt die Flüssigkeit bei Zimmertemperatur noch 24 Stunden stehen, entfernt dann die Salzsäure durch Schütteln mit Silbercarbonat oder Bleicarbonat und verdampft die filtrierte, nötigenfalls mit Tierkohle geklärte Lösung unter gewöhnlichem Druck auf dem Wasserbad.

1) Sven Odén, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. 7, Nr. 16 [1918]; Chem. Centralbl. 1919, III, 254.

2) Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 49, 289 [1916].

3) Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 48, 266 [1915].

Der gelbbraune Rückstand erstarrt bald unter Selbsterwärmung krystallinisch. Die harte Masse wird abgepreßt, in 500 ccm heißem Aceton gelöst und das Filtrat mit dem gleichen Volumen Petroläther versetzt.

Beim öfteren Reiben fällt der α -Diaceton-dulcit im Laufe von 24 Stunden in harten, flächenreichen Kryställchen vom Schmelzpunkt 144° aus. — Ausbeute 15 g. Verdampft man die Mutterlauge unter vermindertem Druck, löst den Rückstand wieder in Aceton und versetzt mit Petroläther, so erhält man eine zweite Krystallisation, etwa 6 g, vom gleichen Schmelzpunkt. Gesamtausbeute etwa 21,3 g oder 59% der Theorie. Die Substanz bildet manchmal vier- oder sechseckige, langgestreckte Platten, häufig aber ziemlich dicke, flächenreiche, glänzende Formen. Sie löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, Essigäther, Benzol und kaltem Chloroform, recht schwer dagegen in Petroläther. Sie schmeckt schwach bitter.

β -Diaceton-dulcit, Schmelzpunkt 113 — 114° . Man verwendet bei der Darstellung desselben eine schwächere acetonische Salzsäure.

10 g gebeutelter Dulcit werden mit 400 ccm trockenem Aceton, das 0,5% Salzsäure enthält, kräftig auf der Maschine bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Nach 7 Stunden filtriert man vom ungelösten Dulcit (etwa 1 g), entfernt die Salzsäure mit Silbercarbonat und verdampft unter vermindertem Druck. Der Rückstand ist eine farblose Krystallmasse (13 g), die ungefähr bei 102° schmilzt. Sie wird in 100 ccm warmem Aceton gelöst, von einem geringen Rückstand filtriert und die Lösung mit 100 ccm Petroläther versetzt. Nach 24stündigem, möglichst ruhigem Stehen sind meist über 3 g fast reiner α -Diaceton-dulcit in harten derben Krystallen abgeschieden.

Das Filtrat, abermals mit 100 ccm Petroläther versetzt, gibt nach 12stündigem Stehen im Eisschrank etwa 4 g des β -Körpers in federförmig angeordneten Kryställchen, und aus der Mutterlauge erhält man nach dem Eindampfen im Vakuum und abermaligem Zusatz von Petroläther wiederum 3—4 g desselben Präparates, so daß die Gesamtausbeute 7—8 g beträgt.

Je nach dem Gelingen der Fraktionierung sind diese schon ziemlich rein oder enthalten noch kleine Mengen des α -Körpers. Davon können sie durch wiederholte Krystallisation aus Aceton unter Zusatz von Petroläther befreit werden.

Der β -Diaceton-dulcit sintert im Capillarrohr bei 11° und schmilzt bei 113 — 114° (korr.). Er bildet oft schiefe, vierseitige Prismen, manchmal auch vierseitige dünne Platten oder fiederartige verwachsene Formen. — Er löst sich leicht in kaltem Alkohol, Essigäther und Chloroform, warmem Wasser, Aceton und Benzol, wesentlich schwerer in heißem Ligroin und nur sehr wenig in kaltem Petroläther. — Er schmeckt bitter.

α -Dibenzoyl-diaceton-dulcit¹⁾ $C_6H_5O_6(C_3H_5)_2(CO \cdot C_6H_5)_2$. Entsteht aus α -Diaceton-dulcit mit Benzoylchlorid und Chinolin. — Unter den gleichen Bedingungen wird es aus β -Diaceton-dulcit erhalten. — Bei der Behandlung des β -Diaceton-dulcits mit Pyridin und Benzoylchlorid. — Z. B. 1,3 g β -Diaceton-dulcit werden mit 1,4 g Benzoylchlorid (2 Mol.) und 1,4 g Chinolin (2,2 Mol.) übergossen. — Beim Umschütteln tritt eine geringe Selbsterwärmung ein, wobei der Diaceton-dulcit in Lösung geht und bald nachher ein dicker, krystallinischer Brei entsteht. Jetzt wird 4 Stunden unter Ausschluß der Feuchtigkeit auf 100° erhitzt, dann die feste Masse mit 15 ccm kaltem Alkohol verrieben und die farblosen Krystalle abgesaugt. Ausbeute 2,2 g oder 93% der Theorie. Schmelzpunkt 183 — 184° . — Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff ist es rein und schmilzt bei 185 — 186° .

10 g reiner α -Diaceton-dulcit werden mit 10,8 g trockenem Chinolin (2,2 Mol.) und 10,7 g Benzoylchlorid (2 Mol.) übergossen und im Wasserbad auf 100° erhitzt. Nach einigen Minuten tritt bei öfterem Schütteln klare Lösung ein, und nach etwa 20 Minuten beginnt die Abscheidung von Krystallen, die bald die ganze Masse erfüllen. — Das Erhitzen wird noch 5—6 Stunden fortgesetzt. Jetzt verreibt man die Krystallmasse mit 120 ccm Alkohol, wobei salzsaures Chinolin und geringe Mengen gelbbrauner Substanzen in Lösung gehen. Die zurückbleibende Krystallmasse ist nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol farblos und schon ziemlich rein. Sie wird aus etwa 350 ccm heißem Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert und bildet dann hübsch ausgebildete, schief abgeschnittene vierseitige Prismen. Ausbeute 10,8 g oder 60% der Theorie. — Der Schmelzpunkt ist 185 — 186° (korr.). — Aus heißem Tetrachlorkohlenstoff krystallisiert es in mikroskopischen flächenreichen Formen, häufig vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen. Es ist in Wasser selbst in der Hitze außer-

¹⁾ E. Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 289 [1916].

ordentlich schwer löslich, auch ziemlich schwer in heißem Alkohol, Äther, Aceton, leichter in heißem Benzol und Amylalkohol und recht leicht schon in kaltem Chloroform.

β -Dibenzoyl-diaceton-dulcit¹⁾ $C_{26}H_{30}O_8$. Mol.-Gewicht 470,24. Beim Übergießen von 5,2 g α -Diacetondulcit mit einem Gemisch von 6,2 g Benzoylchlorid und 4,4 g Pyridin tritt nach vorübergehender Lösung sofort Erwärmung und Krystallisation ein. Die Masse wird noch 3 Stunden auf 100° erhitzt, dann mit Chloroform aufgenommen, diese Lösung erst mit verdünnter Salzsäure und dann mehrmals mit Wasser gewaschen. — Beim Verdampfen des Chloroforms unter vermindertem Druck bleibt ein dickes, gelbbraunes Öl, das in 20 ccm Alkohol gelöst wird. — Aus dieser Lösung scheiden sich bald ziemlich derbe, flächenreiche Krystalle ab, deren Menge nach Zusatz von 5 ccm Wasser und Stehen über Nacht sich noch vermehrt. Ausbeute 8,3 g oder 88% der Theorie. Aus alkoholischer Lösung scheidet er sich in zwei Formen aus. Die eine bildet haarfeine gebogene Nadelchen, die nach geringem Sintern bei 82—83° schmelzen; die andere besteht aus ziemlich derben flächenreichen Kryställchen, die unscharf bei 65—70° schmelzen und demnach nicht einheitlich zu sein scheinen. — Man kann die Krystallisation durch Impfen im einen oder anderen Sinne leiten. — Manchmal erscheinen auch beide Modifikationen gleichzeitig. Die Krystallisation nimmt in beiden Fällen ziemlich viel Zeit (1—2 Tage) in Anspruch. — Löst sich äußerst schwer in Wasser, aber leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von kaltem Alkohol, selbst in Petroläther ist er leicht löslich.

Wird das Produkt in kalter essigsaurer Lösung mit Salzsäure behandelt, so entsteht ein Produkt, das zwar die Zusammensetzung des Dibenzoyldulcits hat, aber alle Merkmale eines Gemisches trägt, und das durch Erhitzen mit Wasser oder besser noch mit einem Gemisch von Eisessig und Salzsäure teilweise in α -Dibenzoyldulcit umwandelt werden kann.

Läßt sich durch warme Salzsäure oder Essigätherlösung mit guter Ausbeute in α -Dibenzoyldulcit umwandeln.

Monobenzoyl-dulcit $C_6H_{13}O_6(CO \cdot C_6H_5)$. 5 g gepulverter α -Diacetondulcit werden mit einem Gemisch von 5,6 g Benzoylchlorid, 5,6 g Chinolin und 30 ccm trockenem Chloroform auf der Maschine geschüttelt. Nach wenigen Stunden entsteht eine klare farblose Lösung, die noch 24 Stunden aufbewahrt wird. Die Isolierung des Benzoyl-acetonkörpers, der bisher nur als Öl erhalten wurde, ist nicht nötig. — Man fügt zur Lösung sofort weitere 30 ccm Chloroform und 100 ccm 5 n-Salzsäure und schüttelt auf der Maschine. Nach etwa 1 Stunde beginnt die Krystallisation des Monobenzoyl-dulcits, und die dünnen Nadelchen erfüllen bald als dicker Brei die ganze Flüssigkeit. Nach 3stündigem Schütteln werden die Krystalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen, gepreßt und aus 50 ccm heißem Amylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 3,3 g oder 60% der Theorie. Zur völligen Reinigung wird noch zweimal aus Amylalkohol umkrystallisiert. — Es sintert beim Erhitzen im Capillarrohr von 148° an und schmilzt bei 155—156° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Es löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser und Eisessig, schwerer in heißem Alkohol und noch schwerer in Aceton und Xylol. Aus heißem Wasser krystallisiert er in sehr dünnen, biegsamen, meist zentrisch angeordneten Nadelchen.

Das Präparat macht im allgemeinen den Eindruck einer einheitlichen Substanz, obschon bei seiner Entstehung die Gelegenheit zur Bildung von zwei Isomeren gegeben ist, auch wenn der als Ausgangsmaterial dienende Diacetondulcit ein ganz einheitlicher Stoff ist. — Aber bei der Neigung solcher Körper, schwer trennbare Mischungen zu bilden, kann doch die völlige Reinheit des Monobenzoyl-dulcits nicht gewährleistet werden.

Dibenzoyl-dulcit $C_6H_{12}O_6(CO \cdot C_6H_5)_2$. Man übergießt 2,5 g des Dibenzoyl- α -diacetondulcits mit 100 ccm Eisessig, der ungefähr 5% Chlorwasserstoff enthält. Obschon der größte Teil des Acetonkörpers ungelöst bleibt, findet doch beim Schütteln auf der Maschine die Abspaltung des Acetons statt. Schon nach 15 Minuten bemerkt man eine neue Krystallisation von mikroskopischen vierseitigen Platten. Nach 1½stündigem Schütteln wird der ausgeschiedene Dibenzoyl-dulcit abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen. Ausbeute 2,0 g (Theorie 2,1 g). Zur weiteren Reinigung wird aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Es sintert im Capillarrohr von etwa 203° an und schmilzt gegen 210° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Beim stärkeren Erhitzen destilliert er zum Teil unzersetzt und ohne Verkohlungen. In heißem Wasser ist er nur spurenweise löslich, auch in heißem Alkohol löst er sich recht schwer, krystallisiert aber daraus beim Erkalten. — Erheblich leichter löst er sich in heißem Amylalkohol. Von heißem Eisessig braucht er ungefähr die zwanzigfache Menge und krystallisiert beim Erkalten in sehr dünnen, oft quadratisch erscheinenden Plättchen.

¹⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 289 [1916].

α -Dianisoyl-diaceton-dulcit¹⁾ $C_6H_8O_6(C_3H_5)_2(CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)_2 = C_{28}H_{34}O_{10}$ (530,27). Als 5,2 g feingepulverter α -Diaceton-dulcit mit 9,4 g Anisoylchlorid ($2\frac{1}{4}$ Mol.) und 8 g trockenem Chinolin unter Feuchtigkeitsabschluß auf 100° erhitzt werden, tritt nach wenigen Minuten klare Lösung ein und nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden beginnt die Abscheidung von Krystallen. Nach 8stündigem Erhitzen wird die Masse in 60 ccm Chloroform gelöst und erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Bicarbonatlösung und schließlich mit Wasser gewaschen. Beim Verdampfen des Chloroforms unter vermindertem Druck hinterbleibt ein teilweise krystallinischer Rückstand. Er wird in 35 ccm heißem Alkohol gelöst und gibt beim Erkalten 4 g und nach allmählichem Zusatz von Petroläther noch 2,9 g eines weniger reinen Präparates. Zur Reinigung wird aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther und dann zweimal aus Tetrachlorkohlenstoff unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 3,9 g oder 37% der Theorie. Die Nebenprodukte sind nicht näher untersucht. Schmelzpunkt 146—147° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Krystallisiert in zentrisch vereinigten spießigen Nadeln oder derben Formen. Löst sich fast gar nicht in kochendem Wasser, wenig leichter in heißem Äther und Petroläther, ziemlich leicht in heißem Alkohol, heißem hochsiedenden Ligroin, kaltem Benzol und Aceton, sehr leicht schon in kaltem Chloroform. Dasselbe Produkt entsteht aus dem β -Diaceton-dulcit, wenn er nach obiger Vorschrift mit Anisoylchlorid und Chinolin behandelt wird. Auch die Ausbeute ist annähernd die gleiche.

β -Dianisoyl-diaceton-dulcit¹⁾ $C_{28}H_{34}O_{10}$ (530,27). Wenn ein Gemisch von 2,6 g α -Diaceton-dulcit mit 3,7 g Anisäurechlorid (etwa 2,2 Mol.) und 2,2 g Pyridin (2,8 Mol.) kräftig durchgeschüttelt wird, tritt nach wenigen Sekunden starke Erwärmung und bald teilweise Krystallisation ein. Die Masse wird noch 3 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt, dann in Chloroform aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und schließlich das Chloroform unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand erstarrt nach kurzer Zeit zu einem harten, nahezu farblosen Krystallkuchen. Durch Umkrystallisieren aus 40 ccm heißem Alkohol wird es in regelmäßigen, mikroskopischen Spießen erhalten. Ausbeute an dem schon recht reinen Produkt 4,9 g oder 92% der Theorie. Schmelzpunkt nach geringem Sintern bei 166° (korr.). Löst sich leicht in Chloroform, Aceton, Essigäther und Benzol, etwas schwerer in Tetrachlorkohlenstoff, warmem Äther und warmem Ligroin, viel schwerer in Petroläther und fast gar nicht in Wasser.

Dianisoyl-dulcit $C_6H_{12}O_6(CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)_2 = C_{22}H_{26}O_{10}$ (450,21). 3 g α -Dianisoyl-diaceton-dulcit lösen sich beim Übergießen mit 60 ccm Eisessig, der etwa 5% Chlorwasserstoff enthält, bei gewöhnlicher Temperatur rasch, und nach wenigen Minuten beginnt schon die Krystallisation des Produktes. Nach zweistündigem Schütteln auf der Maschine wird abgesaugt. Ausbeute 2,3 g oder 90% der Theorie. Sintert beim Erhitzen im Capillarrohr von etwa 192° an und schmilzt gegen 204—205° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Bildet meist regelmäßige, vierseitige, rechteckig erscheinende Plättchen, ähnlich dem Dibenzoyl-dulcit. In heißem Wasser ist er sehr schwer löslich, krystallisiert aber daraus beim Erkalten. Er löst sich ferner ziemlich schwer in kochendem Alkohol, wesentlich leichter in heißem Amylalkohol und besonders in heißem Eisessig. Aus allen diesen Lösungen fällt er beim Erkalten in den eben erwähnten viereckigen Plättchen.

Monoanisoyl-dulcit $C_6H_{13}O_6(COC_6H_4OCH_3) = C_{14}H_{20}O_8$ (316,16). 10 g fein gepulverter α -Diaceton-dulcit werden mit einem Gemisch von 13,1 g Anissäurechlorid (2 Mol.) 11,0 g Chinolin (2,2 Mol.) und 40 ccm trockenem Chloroform bei Zimmertemperatur kräftig geschüttelt. Nach längstens 8—10 Stunden ist eine klare, rotgefärbte Lösung entstanden, die nach weiterem 12stündigem Stehen im Eisschrank zunächst mit 120 ccm $n/4$ -Salzsäure geschüttelt wird. Hierdurch wird das unverbrauchte Säurechlorid in Anissäure übergeführt, die schon nach wenigen Minuten auszufallen beginnt. Nach 2stündigem Schütteln bringt man sie durch Zusatz von etwa 300 ccm Äther wieder in Lösung und behandelt die abgehobene ätherische Schicht nacheinander mit etwa 200 ccm einer 12 proz. Kaliumbicarbonatlösung und mehrmals mit reinem Wasser. Verdampft man schließlich den Äther und das Chloroform, so hinterbleibt ein gelbbraun gefärbtes dickes Öl, welches die Acetonverbindung enthält. Man löst es in ungefähr 60 ccm Chloroform und schüttelt mit der gleichen Menge 5 n-Salzsäure kräftig auf der Maschine. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde beginnt die Abscheidung des Monoanisoyldulcits, der schließlich die ganze Flüssigkeit als dicker Brei durchsetzt. Nach 5stündigem Schütteln läßt man das Gemenge noch einige Stunden unter Eiskühlung stehen. Es wird dann abgesaugt, mit Chloroform gewaschen, scharf abgepreßt und über Pentoxyd und Natronkalk getrocknet. Zur Reini-

¹⁾ E. Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 294 [1916].

gung genügt ein- bis zweimalige Krystallisation aus 100 cem siedendem Amylalkohol. Ausbeute 9,6 g oder 80% der Theorie. Schmilzt beim Erhitzen im Capillarrohr nach geringem Sintern bei 166—167° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Er krystallisiert aus Amylalkohol in zentimeterlangen verfilzten schneeweißen Nadeln. Löst sich leicht in heißem Wasser und Amylalkohol, wenig schwerer in Äthylalkohol, viel schwerer in heißem Aceton und Essigäther und fast gar nicht in Chloroform oder Benzol.

Dicarbomethoxysalicyl-diaceton-dulcit¹⁾ $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6(\text{C}_3\text{H}_5)_2 = \text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_{14}$ (618,27). Schmilzt bei 138—140° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, nachdem 2° vorher schon Sinterung eingetreten war. Löst sich leicht in heißem Alkohol und Essigäther, ferner in Aceton, Benzol und besonders Chloroform, dagegen ziemlich schwer in heißem Ligroin (Siedepunkt 90°) und warmem Äther. Bildet meist mikroskopische Platten oder flächenreiche Prismen.

Disalicyl-dulcit¹⁾ $(\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ (422,18). 15 g Carbomethoxy-salicyl-diaceton-dulcit werden mit 300 cem Alkohol übergossen, unter Eiskühlung Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet, und das Gemisch in verschlossener Flasche 3 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Der Carbomethoxykörper geht allmählich in Lösung, während der Disalicyldiaceton-dulcit zum größten Teil als weiße Masse ausfällt. Ausbeute 6,5 g.

12 g roher Acetonkörper werden mit 300 cem Eisessig, der etwa 5% Salzsäuregas gelöst enthält, auf der Maschine geschüttelt. Schon nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde ist der Ausgangskörper durch mikroskopische, bündelförmig vereinigte, farblose Nadelchen ersetzt, die nach $2\frac{1}{2}$ Stunden abgesaugt werden. Ausbeute 8,6 g oder 85% der Theorie und aus der Mutterlauge noch 0,7 g. Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt es gegen 211° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, nachdem von etwa 200° an zunehmende Sinterung eingetreten ist. In heißem Wasser löst sich nur sehr wenig, krystallisiert aber daraus beim Erkalten, etwas leichter löst es sich in kochendem Alkohol und erheblich leichter in heißem Amylalkohol und Eisessig; auch in verdünnter kalter Natronlauge löslich.

1,1-Diphenyl-2, 3, 4, 5, 6-pentaacetyldulcit²⁾ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})(\text{CHOCOCH}_3)_4\text{CH}_2\text{OCO} \cdot \text{CH}_3$ erhalten durch Zutropfenlassen von 6 Mol. Acetylchlorid zur Pyridinlösung von Diphenyldulcit unter Kühlung. Nadeln (aus der heißen alkoholischen Lösung mit Wasser, darauf aus verdünntem Alkohol, Schmelzpunkt 151°. Unlöslich in Petroläther, sehr wenig in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Essigester, Benzol. $[\alpha]_D^{20} = +14,6^\circ$ (0,2494 g in 36,37 g absolutem Alkohol).

d-Mannit (Bd. II, S. 451; Bd. VIII, S. 238).

Vorkommen: Findet sich in allen untersuchten Fucoiden, und zwar schon in den frischen Algen. — In *Ascopyllum nodosum* 5,2%, in *Fucus serratus* 6,5%, in *Laminaria digitata* 6,8% der Trockengewebe³⁾. — Kommt als Reservestoff in den Braunalgen vor⁴⁾. Im Frühling wird der Zellsaft der Algen reicher an Mannit und ärmer an Salzen⁵⁾. In der Flechte *Solorina crocea* (L.) Ach.⁶⁾. Aus dem in Wasser löslichen Teile des alkoholischen Auszuges von *Leuzites sepiaria* Sw. wurde Mannit (0,1%) erhalten. Der Alkoholauszug aus *Panus stypticus* Bull. gibt ein Gemisch von Mannit und Mykose⁷⁾.

Das Peridium des Fruchtkörpers der Trüffelart *Elaphomyces hirtus* enthält 10,62% Mannit; beträchtliche Mengen enthält auch der Kern des Fruchtkörpers⁸⁾. In dem Pilz *Lactarius pallidus*. Pers. = 10%⁹⁾.

¹⁾ E. Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 297 [1916].

²⁾ C. Paal, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 1583—1597 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 651.

³⁾ Harald Kylin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **94**, 337 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 1197.

⁴⁾ Harald Kylin, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **36**, 10—19 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 36.

⁵⁾ Louis Lapicque, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **169**, 1426—1428 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 759.

⁶⁾ O. Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **92**, 425—466 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 336.

⁷⁾ Julius Zellner, Monatshefte f. Chemie **38**, 319—330 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 1043.

⁸⁾ G. Issoglio, Gazz. chim. ital. **47**, 31—48 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 38.

⁹⁾ J. Zellner, Monatshefte f. Chemie **41**, 443 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 669.

In *Lathraea* 1,44% der Trockensubstanz; fehlt in *Monotropa*, *Neottia*, *Cuscuta* und *Orobancha*¹⁾.

Die Stammpflanze der „Manna frassino“ von Castelbuono ist nicht, wie V. Raimondi angibt, *Fraxinus excelsior*, sondern *Fraxinus oxycarpa* und *numidica*. Nur in der Rinde fluoreszierende Stoffe führende Eschen liefern Manna²⁾. Im Savoyerkohl³⁾. 6 kg frische Mohrrüben enthalten 23,5 g Mannit; aus den wässerigen Auszug der grünen Erbse ist Mannit kristallisiert zu erhalten⁴⁾.

Bildung: Tritt regelmäßig bei der Grubenkonservierung von Korn oder anderen Rohrzucker enthaltenden Pflanzen auf, indem er aus dem Zucker, speziell aus dem Fructoseteil, durch bakterielle Reduktion entsteht. Es kann auch an gewerbliche Verwertung des so entstandenen, durch Alkohol ausziehbaren Mannits gedacht werden. Von Futtermitteln in Silos enthielten ihn noch Zuckerrohr und Sonnenblume; in Erbsen-, Bohnenkraut und Süßklee fehlte er. Die Bildung von Mannit bei der Ensilage kann auch in Versuchen verfolgt werden⁵⁾. Bildet sich bei der Gärung von Fructose mit *Lactobacillus pentoceticus* in den Anfangsstadien der Gärung in einer Menge von 30–40% der Fructose⁶⁾.

Darstellung: Verfahren zur Herstellung von Mannit durch Vergärung Fructose enthaltender Pflanzensäfte mit Mannitbakterien⁷⁾.

Die Manna enthält im Mittel 40–55% Mannit. Zu seiner Isolierung mischt man Manna mit 15% Wasser; läßt 24 Stunden stehen und preßt ab. Die Lösung bildet einen dicken Sirup, rötlich mit grüner Fluoreszenz, und enthält in der Hauptsache fremde Zuckerarten. Der Extraktionsrückstand wird in möglichst wenig warmem oxalsaurem Wasser gelöst und zwecks Auskristallisieren abgekühlt. Trennen des Mannits vom erdigen Absatz, Umlösen aus warmem Wasser und Klären durch Zusatz von Alaun und Calciumoxyd, Filtrieren und Eindampfen zur Krystallisation⁸⁾.

Nachweis und Bestimmung: Die üblichen Verfahren zur Untersuchung und die Reinheitskriterien⁹⁾. Die bekannte Tatsache, daß Verbindungen, welche mehrere Alkoholradikale enthalten, befähigt sind, die Fällung von Kupferhydroxyd in alkalischer Lösung zu verhindern, ist von M. Wagenaar zu einer quantitativen Glycerinbestimmung ausgearbeitet worden. J. Smit¹⁰⁾ verwendet die Methode zur Mannitbestimmung wie folgt: Die zu untersuchende Flüssigkeit wird dazu in einem 100 ccm fassenden Meßzylinder mit eingeschliffenem Stöpsel bis zu 50 ccm aufgefüllt. Man gibt hinzu 25 ccm vierfach normale Natronlauge und 25 ccm Kupfersulfatlösung (125 g Hydrat pro Liter), schüttelt kräftig und läßt während 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Der Niederschlag von Kupferhydrat hat sich dann vollkommen abgesetzt, und es ist leicht, 25 ccm klare Flüssigkeit herauszupipettieren. Dazu gibt man 10 ccm einer 30proz. Kaliumjodidlösung und darauf 10 ccm 25proz. Schwefelsäure. Das abgeschiedene Jod wird mit $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfat titriert. Die Anzahl Kubikzentimeter, welche dazu nötig ist, bietet ein direktes Maß für die Menge des gelösten Kupfers. Da aber keine vollständige Proportionalität zwischen den Mengen Thiosulfat und Mannit besteht, war es nötig, eine empirische Tabelle aufzustellen, welche zu jedem Wert des verbrauchten Thiosulfats (also auf 25 ccm der Mischung) die ganze Menge Mannit zu finden erlaubt (also in 100 ccm der Mischung oder 50 ccm der ursprünglichen Mannitlösung).

Zu dieser Methode ist folgendes zu bemerken: Die Quantität und die Stärke der Natronlauge muß genau bemessen werden, größere Stärke erhöht die Löslichkeit des Kupferhydroxyds, während sich bei der Anwendung von 2 n-Natronlauge der Niederschlag auch nach 2 Tagen

¹⁾ Julius Zellner, Monatshefte f. Chemie **35**, 333–374 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 492–494.

²⁾ A. Lingelsheim, Apoth.-Ztg. **34**, 103–104 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 1037.

³⁾ Ernst Busolt, Journ. f. Landwirtsch. **62**, 117 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 574.

⁴⁾ Ernst Busolt, Journ. f. Landwirtsch. **64**, 357–362 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1008.

⁵⁾ Arthur W. Dox u. G. P. Plaisance, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 2078–2087 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 357.

⁶⁾ W. H. Peterson u. E. B. Fred, Journ. of Biolog. Chem. **41**, 431 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 669.

⁷⁾ Gaston Philippe Guignard, Patent Kl. 6b, Nr. 274 681 v. 9. Febr. 1913 [26. Mai 1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 93. — Österr. Patent 82 229; Chem. Centralbl. **1914**, II, 93; **1921**, II, 57.

⁸⁾ J. Scarlata, Giorn. di Chim. ind. ed appl. **3**, 254 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 585.

⁹⁾ Carl Pfanstiehl u. Robert S. Black, Journ. of industr. a. engin. chem. **13**, 685–687 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1030.

¹⁰⁾ Jan Smit, Zeitschr. f. analyt. Chemie **53**, 473 [1914].

sehr unvollständig abgesetzt hatte. Der Einfluß der Temperatur ist schwach. Auch die Weise, wie man die Mischung durchschüttelt, ist von Einfluß. Schüttelt man nämlich sehr lange und kräftig, so bleibt sehr oft die Mischung auf die Dauer homogen, wenn kleine Mannitmengen vorliegen und also viel Kupferoxyd ungelöst bleibt. Es ist also wichtig, daß nicht länger als einige Stunden tüchtig gemischt wird, bis die Flocken homogen verteilt sind.

Verbraucht $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfat pro 25 ccm Mischung	Entsprechend Mannit in 100 ccm Mischung		Verbraucht $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfat pro 25 ccm Mischung	Entsprechend Mannit in 100 ccm Mischung	
ccm	mg		ccm	mg	
		Differenz			Differenz
0,25	0,0	8,3 pro 0,25	14	472,4	30,7
0,5	8,3	19,1	15	503,1	31,3
1,0	27,4	20,4	16	534,4	31,2
1,5	47,8	20,2	17	565,6	31,3
2,0	68,0	20,0	18	596,9	31,2
2,5	88,0	19,1	19	629,1	31,6
3,0	107,1	35,7	20	659,7	32,2
4,0	142,8	33,9	21	691,9	32,2
5	176,7	33,3	22	724,1	32,5
6	210,0	33,3	23	756,6	33,0
7	243,3	33,7	24	789,6	33,0
8	277,0	33,7	25	822,6	33,0
9	310,7	33,7	26	855,6	33,0
10	344,4	33,7	27	888,6	42,3
11	378,1	32,7	28	930,9	51,9
12	410,8	30,8	29	992,4	7,6 pro 0,1
13	441,6	30,8	29,1	1000,0	

Aus der Tabelle ist ersichtlich, das auch bei Abwesenheit des Mannites die Thiosulfatzahl eine gewisse Größe erreicht, nämlich 0,25 ccm, und in diesem Falle färbt sich der Niederschlag nach einigen Stunden tief schwarz, wird also offenbar entwässert, es genügen aber bereits 20 mg Mannit, um die Entwässerung vollständig zu verhindern.

Es gibt eine Anzahl Substanzen, welche ebenso wie der Mannit eine in Alkalien lösliche Kupferverbindung zu geben imstande sind, und die also entfernt werden müssen, ehe man den Mannit nach dieser Methode bestimmen kann. Die folgenden sind die wichtigsten:

1. Ammoniakverbindungen und Derivate sind leicht zu beseitigen durch Kochen mit Alkalien.

2. Aminosäuren lassen sich beseitigen durch Fällung mit Phosphorwolframsäure (wobei auch Ammoniak ausfällt) oder durch Umsetzung in Oxyssäuren mittels salpetriger Säure und nachfolgende Perforation.

3. Die Zucker sind zu entfernen durch Alkoholgärung oder durch Erhitzen mit Lauge. Ist viel Zucker vorhanden, so bräunt sich dabei die Flüssigkeit sehr beträchtlich, so daß man sie durch Fällung mit Bleiessig zu reinigen hat. Das Blei wird darauf mit Schwefelsäure entfernt, und man perforiert mit Äther, bis die bei der Erhitzung mit der Lauge entstandene Milchsäure verschwunden ist.

4. Oxyssäuren sind durch Perforation bei Anwesenheit einer kleinen Menge Schwefelsäure quantitativ zu entfernen.

5. Glycerin erhöht die Löslichkeit des Kupfers additiv, es ist hier also eine von Mannit unabhängige Glycerinbestimmung erforderlich.

Im Falle auch andere Hexite (Dulcit, Sorbit) zugegen sind, ist die Methode nicht brauchbar.

Physiologische Eigenschaften: Bei der Einwirkung von *Lactobacillus pentoceticus* entsteht langsam Essigsäure, Milchsäure und Kohlensäure¹⁾. Mannit wird durch *Mikrococcus spumaeformis* vergoren²⁾. Drusenstreptokokkus spaltet Mannit nicht³⁾. Durch die von P. van

¹⁾ W. H. Peterson u. E. B. Fred, Journ. of Biolog. Chem. **41**, 431 [1920]; Chem. Centralbl. 1920, III, 669.

²⁾ Henri Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **160**, 151—152 [1915].

³⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **76**, 111—117 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

Steenberge als „flockig“ bezeichneten Milchsäuremikroben, besonders die keine Kohlensäure bildenden, wird Mannit angegriffen¹⁾. Wird von *Oidium lactis* nicht angegriffen, nicht assimiliert²⁾. Aus Stuhlproben bei einer akuten Gastroenteritisepidemie wurden Stämme von *Proteus vulgaris* isoliert, die auf Gelatine verschieden geformte Kolonien, auf Agar stets gleiche Kolonien bildeten, und durch welche Mannit unter Bildung von Säure und Gas vergoren wurde³⁾. Wird durch den neuen Dysenteriebacillus von D'Hérèlle vergoren⁴⁾. Wird von *Bacillus sporogenes* nicht angegriffen⁵⁾. Die Enzyme, die die Zersetzung der Glucose durch eine Emulsion des *Bac. coli communis* bewirken, sind auch bei der Zersetzung des Mannits wirksam. In den Zersetzungsprodukten ist aber ein quantitativer Unterschied, der desto kleiner wird, je vollständiger das Wachstum der Bakterien und die daraus sich ergebende Änderung der Enzyme ausgeschlossen ist. Doch wird ein Teil der bei Glucose erhaltenen Essigsäure im Falle des Mannits durch Alkohol vertreten⁶⁾. Wird von *Bacillus lactis fermentens* unter Bildung von CO₂, Wasserstoff, Alkohol, 2, 3-Butylenglykol, Acetylmethylcarbinol, Essigsäure und Ameisensäure vergoren⁷⁾.

Wirkung der Mikroben auf Mannit: 1. Unwirksame Mikroben, die Mannit nicht angreifen; 2. Mikroben, die ohne Entwicklung von Gas angreifen; Mikroben, die sie mit Entwicklung von Gas angreifen. — Nährböden: Schrägagarröhren mit Fleischbrühepeptonlackmusagar und 3 proz. Peptonwasser; Mannit zu 1,5% zugefügt⁸⁾.

Untersuchte Bacillen	Agar	Peptonwasser	
	Umschlag	Umschlag	Gas
<i>B. faecalis alkaligenes</i>	0	0	0
<i>B. pyocyaneus</i>	0	0	0
<i>B. Shiga</i>	0	0	0
<i>B. Hiss</i>	+	+	0
<i>B. Flexner</i>	+	+	0
<i>B. Typhi</i>	+	+	0
<i>B. Cholerae</i>	+	+	0
<i>B. Proteus</i>	0	0	0
<i>B. Paratyphi A</i>	+	+	+
<i>B. Paratyphi B</i>	+	+	+
<i>B. coli</i>	+	+	+

Verhalten verschiedener Bakterien gegen Rohrzucker in Gegenwart von Mannit; + = Säurebildung, — = Alkalibildung, g = Gasbildung⁹⁾.

<i>B. diphtheriae</i>	—	<i>B. lactis aerogenes</i> IV	g
<i>B. dysenteriae, Shiga</i>	—	Shiny 6d—6d I.	g
<i>B. dysenteriae, Flexner</i>	+	Shiny 53d—53d I.	g
<i>B. thyphosus</i>	+	<i>Vibrio cholera</i>	+
<i>B. alcaligenes</i>	—	<i>Vibrio cholera</i> F. und P.	+
<i>B. cuniculicida</i>	+	<i>Vibrio cholera</i> Nassae	+
<i>B. paratyphosus-α</i>	g	<i>Vibrio cholera</i> H/61	—

¹⁾ Paul Steenberge, Annales de l'Inst. Pasteur **34**, 803—870 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 298.

²⁾ Beijerinck, Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**, 1089—1097 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 761.

³⁾ Aimée Horowitz, Annales de l'Inst. Pasteur **30**, 307—318 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 24.

⁴⁾ D'Hérèlle, Annales de l'Inst. Pasteur **30**, 145—147 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 26.

⁵⁾ E. Vaucher u. F. Guérin, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 362—364 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 379.

⁶⁾ Egerton Charles Grey, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **90**, 75—92 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 94.

⁷⁾ Ruot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **157**, 297—299 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 1160.

⁸⁾ A. Besson, A. Ranque u. Ch. Senez, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 930—933 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 663.

⁹⁾ Arthur J. Kendall, Alexander A. Day u. Arthur W. Walker, Journ. of Amer. Chem. Soc. **35**, 1201—1249 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1693.

B. paratyphorus- β	g	Vibrio cholera H/120.	—
Morgan bac.	—	Vibrio cholera Metschnikovi	+
B. coli (gewöhnliche Art)	g	B. mesentericus	—
B. coli (Rohrzucker vergärende Form)	g	B. alvei	+
B. cloacae	g	B. anthracis	—
B. proteus	g	Streptococcus pyogenes	+
B. mucosus capsulatus I	g	Staphylococcus pyogenes	+
B. mucosus capsulatus II—III	g	Mic. tetragenus	+
B. mucosus (Pfeiffer)	g	Mic. melitensis	+
B. lactis aerogenes (Chicago)	g	Mic. zymogenes	+

Das Verhalten des *Bacillus paratyphosus* A in Mannitnutroselösung nach Barsiekow-Hetsch ist sehr schwankend. Insbesondere treten Schwankungen bezüglich der Koagulationszeit auf. Nach allem ist der Mannit-Barsiekow im gewöhnlichen Laboratoriumsbetrieb zur Diagnose zwischen den verschiedenen Typhus- und Paratyphusbacillenformen völlig unbrauchbar¹⁾. Dient als C-Quelle für *Aspergillus niger* zur Stärkebildung jedoch nur in Gegenwart von Asparagin + freier Mineralsäure²⁾. Der Aufbau der löslichen Stärke durch *Aspergillus niger* erfolgt auch aus Mannit³⁾. Unwirksamer Stoff bezüglich der Bildung von Harnstoff spaltendem Ferment durch Bakterien⁴⁾. Wird durch *Acetobacter melanogenum* in Fructose übergeführt⁵⁾. Von den vier Stämmen des *Bacillus melolonthae* reagieren in Peptonwasser mit Mannit: A, B und D positiv (+), C negativ (—)⁶⁾. Bildung von Säuren durch *Bacillus phenologenes* in Peptonwasser mit Mannit usw.⁷⁾. Wirkt auf quergestreifte Muskeln nicht contracturerregend⁸⁾.

Untersucht wurde die Durchlässigkeit der Blutkörperchen von Mensch, Katze, Kaninchen, Meerschweinchen, Hammel, Rind, Schwein, Ziege und Pferd gegenüber Mannit⁹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löslichkeit bei 20—25° in 100 g Wasser 18,98 g, in 100 g 50proz. Pyridin 2,46 g, in reinem Pyridin 0,47 g¹⁰⁾. In Resorcin gut löslich¹¹⁾.

Ein viermal umkrystallisiertes Produkt zeigt den Schmelzpunkt 166,05°; $[\alpha]_D^{25} = -0,244^\circ \pm 0,002$. — Von anderen Eigenschaften hat verlässlichste Werte aus der Literatur Braham¹²⁾ zusammengestellt.

Die Mannitverbindungen mit Bariumhydroxyd und Strontiumhydroxyd zeigen in wässriger Lösung viel höheres Drehungsvermögen als reine Mannitlösungen gleicher Konzentration. Bei der Lösung der Komplexe findet demnach kein vollständiger Zerfall derselben statt. Wie Bariumhydroxyd und Strontiumhydroxyd, so verstärkt auch Calciumhydroxyd die Drehung von Mannitlösungen. Die Lösungen von Mannit mit Bariumchlorid, Strontiumnitrat und Calciumnitrat erwiesen sich inaktiv. Nach Grün¹³⁾ soll nach Entfernung der regenerierte Mannit inaktiv sein. — Doch scheint letztere Beobachtung unrichtig zu sein, denn Marta Ehrlich¹⁴⁾ erhielt durch Ausfällen des Mannits durch Aceton aus den Lösungen im wässrigen Strontiumnitrat ein Produkt, das unveränderter d-Mannit war. — Der Einfluß der Borsäure auf die Leitfähigkeit und die spezifische Drehung von Methylderivaten des Mannits haben

¹⁾ Ernst Lehmann, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **79**, 97—113 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 989.

²⁾ Friedrich Boas, Biochem. Zeitschr. **86**, 110—124 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 848.

³⁾ F. Boas, Biochem. Zeitschr. **81**, 80—86 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 29.

⁴⁾ Martin Jacoby, Biochem. Zeitschr. **79**, 35—50 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 793.

⁵⁾ H. J. Waterman, Chem. Weekblad **10**, 718—730 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1605.

⁶⁾ A. Paillot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **163**, 531—534 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 260.

⁷⁾ Albert Berthelot, Annales de l'Inst. Pasteur **32**, 17—36 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 130.

⁸⁾ G. Schwenker, Archiv f. d. ges. Physiol. **157**, 371—452 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 64.

⁹⁾ Shuzo Kozawa, Centralbl. f. Physiol. **27**, 793—795 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 159.

¹⁰⁾ William M. Dehn, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1399—1404 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 49.

¹¹⁾ A. Hochstetter, D.R.P. 268 621, ausgeg. 22. Dez. 1913; Chem. Centralbl. **1914**, I, 310.

¹²⁾ Joseph M. Braham, Journ. of Amer. Chem. Soc. **41**, 1707—1718 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 816.

¹³⁾ Adolf Grün, Monatshefte f. Chemie **37**, 205 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 644.

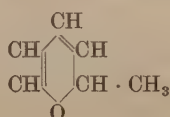
¹⁴⁾ Marta Ehrlich, Biochem. Zeitschr. **103**, 312 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 7.

Irvine und Steele untersucht¹⁾. — In Übereinstimmung mit Gernez hat Tanret²⁾ gefunden, daß das Drehungsvermögen des Mannits in Gegenwart von Ammoniummolybdat ein Maximum erreicht, das für 15% Mannit (?) bei + 39,2°, für 60% bei + 45° liegt, um schließlich wieder auf + 7,50 herabzusinken. Bei der Untersuchung des Dampfdruckes wässriger Mannitlösungen wurde eine mittlere Abweichung vom Raoult'schen Gesetz von nur 0,0006 mm bis hinauf zu einer Konzentration von 0,8 Mol. beobachtet. Durch Vergleich mit den Gefrierpunktniedrigungen ergab sich, daß $\ln^{p/p_1}$ mit der Temperatur abnimmt; bis zur Konzentration 0,5 Mol. hat die Verdünnungswärme einen geringen negativen Wert. Vergleiche mit Siedepunktbestimmungen zeigen, daß dieser Wert bei höheren Konzentrationen eine positive Größe wird³⁾.

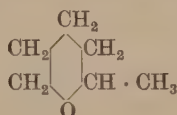
Mannit spaltet beim Erhitzen mit Ameisensäure Wasser ab unter Bildung von Mannitan $C_6H_{12}O_5$ und Isomannid $C_6H_{10}O_4$ ⁴⁾. Dann findet Veresterung des Mannitans statt. Das Diformid zersetzt sich bei 210° nach folgenden Gleichungen:



Windaus und Tomich⁵⁾ bewiesen, daß die Verbindung C_6H_8O Methyl- α -pyran ist:



Dasselbe läßt sich in Gegenwart von kolloidalem Palladium mit Wasserstoff in Hexylenoxyd⁶⁾



überführen.

Übt keine Schutzwirkung gegen die Zersetzung von Glucose durch Alkali aus⁷⁾. Mannit übt keinen Einfluß auf die Zersetzung des Diazoessigesters aus⁸⁾. Die nitrosen Dämpfe oxydieren Mannit in wässriger Lösung zunächst zu einem Gemenge eines aldehydischen (Mannose) und eines ketonischen (Fructose) Zuckers⁹⁾. — Mannit + p-Xylol lieferten am Lichte (Autooxydation) CO_2 , p-Xylolensäure, Mannose sowie Säuren, die durch weitere Oxydation aus dem Mannit entstanden waren¹⁰⁾. In Gegenwart von $FeSO_4$ zeigten Versuche mit $KMnO_4$ -Lösungen (0,79 g pro 1 l), daß Alkohole leichter oxydiert werden, wie Zuckerarten. $MnSO_4$ wirkt wie ein negativer Katalysator. Ohne $FeSO_4$ wurde Mannit nicht oxydiert¹¹⁾. Von Mannit sind beträchtliche Mengen nötig, um das Aluminium in der ammoniakalischen Lösung in Lösung zu halten, beim Eisen ist weniger davon nötig. Durch Magnesium wird Eisen und Aluminium quantitativ gefällt, der Fe-Niederschlag enthält auch organische Substanz¹²⁾. Die zur Neutralisation des

¹⁾ James Colquhoun Irvine u. Ellie Steward Steele, Journ. Chem. Soc. London **107** 1221 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 1095.

²⁾ Georges Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **172**, 1500—1503; Chem. Centralbl. **1921**, III, 862.

³⁾ J. C. W. Fraser, B. F. Lovelace u. T. H. Rogers, Journ. of Amer. Chem. Soc. **42**, 1793 bis 1808 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 727.

⁴⁾ Fauconnier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **100**, 914 [1914].

⁵⁾ A. Windaus u. A. Tomich, Nachricht. K.-Ges. Wissenschaften Göttingen **1917**, 462—468; Chem. Centralbl. **1918**, II, 109.

⁶⁾ Lipp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3275 [1895].

⁷⁾ H. J. Waterman, Chem. Weekblad **14**, 119—124 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 858.

⁸⁾ G. Calcagni, Gazz. chim. ital. **44**, II, 447—455 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 888.

⁹⁾ E. Votoček u. C. Krauz, Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen **43**, 577 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 813.

¹⁰⁾ G. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 3077 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1917 u. ebendort **46**, 3894—3899 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 121.

¹¹⁾ A. Doroschenski u. G. Pawlow, Journ. d. Russ. chem.-phys. Gesellschaft **47**, 1313—1326 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 217.

¹²⁾ A. Quartaroli, Gazz. chim. ital. **44**, I, 418—443 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 867.

Molybdänoxyds im Ammoniummolybdat erforderliche Menge Natronlauge wird durch Zusatz von Mannit vermindert, jedoch geht der Umschlag wieder zurück, so daß neuer Zusatz von Natronlauge erforderlich ist. Die Ursache dieser Erscheinung ist die Bildung eines Komplexes: $[13 \text{ MoO}_3, 7 \text{ NH}_3, 7 \text{ C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6] - 6 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ H}_2\text{O}^1$. Gibt mit Orcin in 1 proz. Lösung eine positive Farbenreaktion²).

Derivate: Dimannitbariumhydroxyd¹), $\text{C}_{12}\text{H}_{46}\text{O}_{22}\text{Ba} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + 2 \text{ C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 + 8 \text{ H}_2\text{O}$. — Aus den wässrigen Lösungen von 6 g Bariumhydroxyd und 8 g Mannit und Fällung der Komplexverbindung mit Aceton. — Weiße krystallinische, sehr hygroskopische Masse; zieht aus der Luft Kohlensäure an. — In Gegenwart von überschüssigem Mannit löslich in Wasser ohne Zersetzung, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D = -1,35^\circ$ in 17,6 proz. wässriger Lösung.

Dimannitstrontiumhydroxyd³) $\text{Sr}(\text{OH})_2, 2 \text{ C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 + 8 \text{ H}_2\text{O}$. — Entsteht analog wie die Bariumverbindung. — Weiße mikrokristallinische, zerfließliche Masse. $[\alpha]_D = -1,32^\circ$ in 12,3 proz. wässriger Lösung.

Mannitcalciumhydroxydverbindung³) $\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{O}_{22}\text{Ca}_2 = 2 \text{ Ca}(\text{OH})_2 + 3 \text{ C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$. Entsteht durch Verreiben von frisch gefälltem Calciumhydroxyd mit überschüssigem Mannit und etwas Wasser zu einem Brei und Stehenlassen über Natronkalk, aus dem Filtrat fällt Alkohol ein Öl, das alsbald erstarrt.

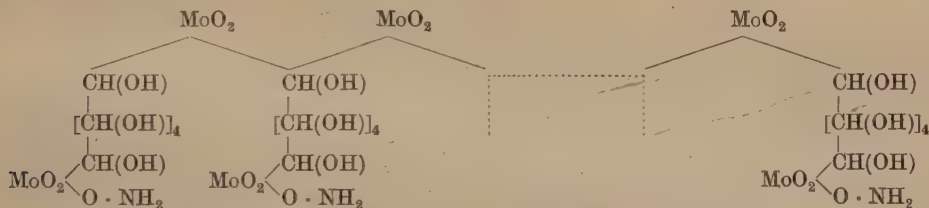
Verbindungen zwischen Borsäure und Mannit⁴).

Primäres Mannitorthosilicat⁵). Amorphe, wachsähnliche, schon durch Wasser leicht verseifbare Masse. — Enthält 3,76% Silicium.

Sextäres Mannitorthosilicat⁵). Amorphe, leicht zerreibliche Masse. Besitzt weder Geruch noch Geschmack. Enthält 19,43% Silicium.

Komplexe Fe-Salze der Mannitmonophosphorsäure⁶). Ist rotbraun gefärbt und enthält 3,82% P, 11,40% Na und 20,83% Fe, in Wasser sehr leicht löslich mit alkalischer Reaktion⁶).

Komplexverbindung⁷) $[(13 \text{ MoO}_3, 7 \text{ NH}_3, 7 \text{ C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6) - 6 \text{ H}_2\text{O}] + 3 \text{ H}_2\text{O}$, entsprechend nachstehender Formel:



Wird durch Krystallisation einer Lösung von 15 g Mannit und 30 g Ammoniummolybdat in 200 ccm Wasser erhalten. Farblose, seidenartige Nadeln, löslich bei 15° in 36, bei 100° in 3,5 Teilen Wasser. Die Löslichkeit wird durch Mannit oder Ammoniummolybdat gesteigert. $[\alpha]_D = +52,5^\circ$ (in 20—60 proz. Lösung). Reagiert sauer, wird durch Wasser nicht verändert, durch verdünnte Alkalien sofort in Mannit und Molybdat zerlegt. Kalte Mineralsäuren wirken ebenso.

Mannitcarbonat⁸). Entsteht aus Mannit und Phenolcarbonat, siehe bei Glucosecarbonat.

Mannitmonoaceton⁹) $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_9$, aus 30 g Mannittriäceton in 1000 ccm 50 proz. Alkohol mit 0,1% Salzsäure bei 40° ; man verfolgt die Reaktion polarimetrisch, beim Überschreiten des

¹) Georges Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **172**, 1500—1503; Chem. Centralbl. **1921**, III, 862.

²) Carl Neuberg u. J. A. Mandel, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1916**, 4—8; Chem. Centralbl. **1916**, I, 439.

³) Adolf Grün, Monatshefte f. Chemie **37**, 205 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 644.

⁴) G. Magnanini, Gazz. chim. ital. **44**, I, 396 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 757.

⁵) Ludwig Knorr in Jena u. Hermann Weyland in Berlin, D.R.P. Kl. 120, Nr. 285 285 v. 22. März 1914.

⁶) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D.R.P. 338 735, Kl. 120 v. 1. Juni 1918; ausgeg. 30. Juni 1921; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1223.

⁷) Georges Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **172**, 1500—1503; Chem. Centralbl. **1921**, III, 862.

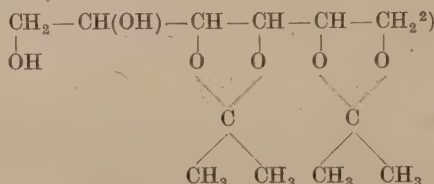
⁸) Armin Hochstetter, D.R.P. 268 621, ausgeg. 22./12. Dez. 1913; Chem. Centralbl. **1914**, I, 310.

⁹) James Colquhoun Irvine u. Bina Mary Peterson, Journ. Chem. Soc. London **105**, 898—915 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 204.

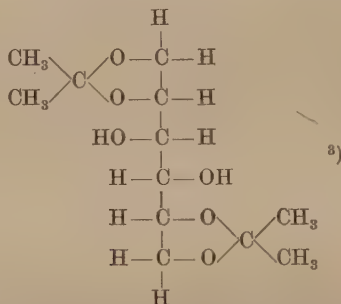
zweiten Drehungsmaximums unterbricht man die Reaktion mit Silbercarbonat. Nadeln aus Benzol, Schmelzpunkt 85°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, wenig löslich in siedendem Benzol; $[\alpha]_D^{20} = +26,4^\circ$ ($c = 2,760$ in Wasser), $[\alpha]_D^{20} = +23,2^\circ$ ($c = 2,630$ in Alkohol).

Diacetonmanit¹⁾ $C_{12}H_{22}O_6$, aus 30 g Mannitriaceton in 450 ccm 68 proz. Alkohol mit 0,1% Salzsäure bei 4° in 150 Minuten. Farblose Nadeln, Schmelzpunkt 37–39°, Siedepkt. bei 11 mm 172°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol. $[\alpha]_D^{20} = +19,31^\circ$ ($c = 2,6940$ in Wasser); $[\alpha]_D^{20} = +15,75^\circ$ ($c = 2,6990$ in Alkohol). Verliert in 68 proz. Alkohol in Gegenwart von 0,1% Salzsäure bei 20° momentan eine Acetongruppe, die andere wird erst bei 40° in 245 Minuten abgespalten.

α -Diaceton-mannit.



β -Diaceton-mannit²⁾ $C_6H_{10}O_6(C_3H_6)_2 = C_{12}H_{22}O_6$ (262,18).



100 g gesiebter Mannit werden mit 2 kg trockenem Aceton, dem 40 ccm rauchende wässrige Salzsäure ($D = 1,19$) zugesetzt sind, 3 Stunden auf der Maschine geschüttelt, wobei fast klare Lösung eintritt. Ohne zu filtrieren, wird die Flüssigkeit mit gepulvertem Bleicarbonat neutralisiert, auf der Nutsche abgesaugt und nach Zusatz von etwas Silbercarbonat unter vermindertem Druck eingedampft. Der Zusatz des Silbersalzes hat den Zweck, etwaige Salzsäure, die durch Ionisierung von gebundenem Chlor entstehen kann, zu binden. Der Rückstand wird in etwa 70 ccm heißem Alkohol gelöst, von den dunklen Silbersalzen abfiltriert und die Lösung mit viel Wasser versetzt. Dabei fällt der Triaceton-mannit ölig aus, erstarrt aber sofort krystallinisch, etwa 90 g. Es ist durch Umkrystallisieren leicht zu reinigen. Das Filtrat wird unter Zusatz von etwas Silbercarbonat unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand mit warmem Wasser aufgenommen. Dabei bleibt eine neue Menge Triaceton-mannit zurück. Es wird nach dem Erkalten abfiltriert und die Mutterlauge wiederum in derselben Weise verdampft. Man löst nun in etwa 90 ccm heißem Benzol und versetzt die filtrierte Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung. Beim Abkühlen auf -20° scheidet sich ein aus sehr feinen Nadelchen bestehender Niederschlag aus, der voluminös ist, so daß er einer Gelatine ähnelt. Es wird, soweit es geht, abgesaugt und dann scharf gepreßt. Der Preßrückstand, der teilweise noch ölig ist (etwa 40 g), wird nun in sehr wenig warmem Wasser gelöst. Bei 0° erfolgt die Abscheidung von sehr feinen Nadeln, die wieder die Flüssigkeit ganz erfüllen. Sie werden scharf abgepreßt und das Umlösen aus wenig Wasser noch 1–2 mal wiederholt. Schließlich erhält man 2–3 g schöne lange Nadeln, die nach vorhergehendem Sintern bei 123–124° (korr.) schmelzen. Ist Kaliumpermanganat gegenüber ziemlich beständig⁴⁾.

¹⁾ James Colquhoun Irvine u. Bina Mary Paterson, Journ. Chem. Soc. London **105**, 898–915 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 204.

²⁾ Irvine u. Peterson, Journ. of Chem. Soc. **105**, 908 [1914]; — P. Karrer u. O. Hurwitz, Helv. chim. acta **4**, 728 [1921].

³⁾ E. Fischer u. Charlotte Rund, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 91 [1916].

⁴⁾ P. Karrer u. O. Hurwitz, Helv. chim. acta **4**, 728 [1921].

Der β -Diaceton-mannit unterscheidet sich von der α -Verbindung durch den viel höheren Schmelzpunkt und von dem Triaceton-mannit durch die sehr viel größere Löslichkeit in Wasser. Es löst sich sehr leicht in warmem Wasser, schwerer in Wasser von 0°, es löst sich ferner leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform, warmem Benzol, weniger leicht in Äther und heißem Ligroin. Das Drehungsvermögen der wässrigen Lösung ist außerordentlich schwach. Bei 2,6% Gehalt war bei Anwendung des 2 dm-Rohres eine Linksdrehung (etwa 0,02°) eben wahrnehmbar. Die spezifische Drehung würde also weniger als $-6,5^\circ$ sein. Zusatz von Borax hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Drehung.

Die Menge der Substanz, die ursprünglich gebildet wird, ist sicherlich erheblich größer als die erhaltene Ausbeute, denn die umständliche Isolierung bringt große Verluste mit sich. Immerhin muß man sagen, daß er ein Nebenprodukt bildet, während die Hauptmenge aus Triaceton-mannit und den schlecht kristallisierenden Produkten besteht, die vielleicht den Diaceton-mannit von Irvine und Paterson enthalten.

ϵ , ζ -Dimethylmannit (5, 6-Dimethylmannit)¹⁾ $C_8H_{18}O_6 = CH_3O \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2OH$ aus 30 g Dimethylmannitdiaceton in 250 ccm 50proz. Alkohol mit 0,2% Salzsäure bei 70° in 4 Stunden. Nadeln aus Benzol, Schmelzpunkt 93°. Leicht löslich in Wasser, Aceton, wenig löslich in Äther, Kohlenwasserstoffen, $[\alpha]_D^{20} = -7,35^\circ$ ($c = 2,475$ in Wasser); $[\alpha]_D^{20} = -8,85^\circ$ ($c = 2,105$ in Alkohol). Liefert mit Aceton und 0,1% Salzsäure das ursprüngliche Dimethylmannitdiaceton.

ϵ , ζ -Dimethylmannitdiaceton (5,6-Dimethylmannitdiaceton¹⁾) $C_{14}H_{26}O_6$, aus 1 Mol. Mannitdiaceton, 4 Mol. Methyljodid und 2 Mol. Silberoxyd in 8 Stunden. Farblose Flüssigkeit, Siedepunkt bei 13 mm 140—141°; leicht löslich in Wasser und organischen Flüssigkeiten. $[\alpha]_D^{20} = +25,7^\circ$ ($c = 2,568$ in Wasser); $[\alpha]_D^{20} = +21,9^\circ$ ($c = 2,075$ in Alkohol).

β , γ , ϵ , ζ -Tetramethylmannit; 2, 3, 5, 6-Tetramethylmannit¹⁾ $C_{10}H_{22}O_6 = CH_3O \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH(OH) \cdot [CH(OCH_3)]_2 \cdot CH_2OH$ aus Tetramethylmannose in feuchtem Äther und mit 4proz. Natriumamalgam unter Einleiten von Kohlensäure in 36 Stunden. Farblose Flüssigkeit, Siedepunkt bei 11 mm 177°. $n = 1,4560$; $[\alpha]_D^{20} = -22,1^\circ$ ($c = 2,491$ in Wasser); $[\alpha]_D^{20} = +39,8^\circ$ ($c = 1,744$ in Alkohol).

γ , δ , ϵ , ζ -Tetramethylmannit; 3, 4, 5, 6-Tetramethylmannit¹⁾ $C_{10}H_{22}O_6 = CH_3O \cdot CH_2 \cdot [CH(OCH_3)]_3 \cdot CH(OH)CH_2OH$. Aus Tetramethylmannit-monoaceton in einer 5proz. Lösung in 50proz. Alkohol, mit 0,2% Salzsäure bei 70° in 5 Stunden, farbloser Sirup, Siedepunkt bei 13 mm 167—169°. Sehr leicht löslich. $n = 1,4552$. $[\alpha]_D^{20} = -13,02^\circ$ ($c = 1,921$ in Wasser); $[\alpha]_D^{20} = -12,54^\circ$ ($c = 1,813$ in Alkohol) wird durch Ferrosulfat und Wasserstoffperoxyd zu einem osonähnlichen Produkt oxydiert.

Pentamethylmannit²⁾ $HOCH_2 \cdot [CH(OCH_3)]_4 \cdot CH_2 \cdot OCH_3$, aus Di- oder Tetramethylmannit durch Silberoxyd und Methyljodid. Siedepunkt bei 10 mm 142—144°. $n_D = 1,4456$; $[\alpha]_D^{20} = +8,92^\circ$ ($c = 2,548$ in Alkohol).

Hexamethylmannit²⁾ entsteht selbst bei mehrfacher Methylierung nur spurenweise.

γ , δ , ϵ , ζ -Tetramethylmannit-monoaceton; 3, 4, 5, 6-Tetramethylmannit-monoaceton¹⁾ $C_{13}H_{26}O_6$, aus Mannitmonoaceton in Aceton, 8 Mol. Methyljodid und 4 Mol. Silberoxyd; die Methylierung wird ohne Aceton mit der Hälfte der Agenzien wiederholt; farblose Flüssigkeit, Siedepunkt bei 11 mm 138—140°. $[\alpha]_D^{20} = +39,1^\circ$ ($c = 3,098$ in Wasser); $[\alpha]_D^{20} = +32,2^\circ$ ($c = 2,865$ in Alkohol).

γ , δ , ϵ , ζ -Tetramethyl- β -äthyl-mannit; 3, 4, 5, 6-Tetramethyl-2-äthylmannit³⁾ $C_{12}H_{26}O_6$, aus Tetramethylmannit, Äthyljodid und Silberoxyd. Farblose Flüssigkeit, Siedepunkt bei 8 mm 140—142°. Leicht löslich in Wasser, organischen Flüssigkeiten. $n = 1,4440$; $[\alpha]_D^{20} = +8,9^\circ$ ($c = 2,548$ in Alkohol).

Tetraacetyl-aceton-mannit³⁾ $C_6H_8O_6(C_2H_5O)_4 = C_{17}H_{26}O_{10}$ (390,21). Zähes farbloses Öl, das auch nach mehrmonatlichem Stehen nicht erstarrt. Es löst sich leicht in Alkohol, Essigäther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, viel schwerer dagegen in Ligroin und fast gar nicht im Wasser.

Dianisoyl-mannit⁴⁾ $(CH_3O \cdot C_6H_4CO)_2C_6H_{12}O_6 = C_{22}H_{26}O_{10}$ (450,21). 35 g fein gepulverter und gesiebter Mannit werden mit 500 ccm trockenem Pyridin auf 60° erhitzt, wobei keine

¹⁾ James Colquhoun Irvine u. Bina Mary Paterson, Journ. Chem. Soc. London **105**, 899—915 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 205.

²⁾ James Colquhoun Irvine u. Bina Mary Paterson, Journ. Chem. Soc. London **105**, 915—923 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 205.

³⁾ E. Fischer u. M. Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **1**, 301 [1916].

⁴⁾ E. Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 298 [1916].

völlige Lösung eintritt, und dazu ohne neue Wärmezufuhr im Laufe von $\frac{3}{4}$ Stunden eine Lösung von 65 g Anisoylchlorid (2 Mol.) in 200 ccm trockenem Chloroform unter dauerndem Umschütteln zugetropft. Während der Operation entsteht eine klare, fast farblose Lösung. Diese bleibt noch 12 Stunden bei Zimmertemperatur, dann wird unter vermindertem Druck der größte Teil des Chloroforms und etwa die Hälfte des Pyridins verdampft und nun die Flüssigkeit in gekühlte, überschüssige verdünnte Schwefelsäure eingegossen. Die hierbei ausfallende farblose feste Masse wird filtriert und aus 40 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 50 g oder 58% der Theorie. In den Mutterlaugen bleibt ein Gemisch von Anisoyl-manniten, die nicht näher bekannt sind. Schmilzt nach geringem Sintern bei 175—176° (korr.). Krystallisiert häufig in regelmäßigen vierseitigen dünnen Platten, verwandelt sich aber beim Erwärmen mit Essigäther oder Alkohol meist in gebogene, verfilzte Nadelchen oder Prismen, bevor es bei weiterem Erhitzen in Lösung geht. Löst sich nur recht schwer in heißem Wasser, leichter in heißem verdünntem Alkali, wobei Verseifung eintritt. Löst sich in heißem Alkohol, heißem Aceton und Essigäther, leichter in heißem Amylalkohol und Eisessig, dagegen recht schwer in heißem Chloroform.

Diacetylsalicyl-mannit¹⁾ $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$ (506,21). 9 g fein gepulverter Mannit werden mit 100 ccm trockenem Pyridin auf etwa 50° erwärmt und unter ständigem Schütteln bei Ausschluß der Luftfeuchtigkeit 20 g Acetyl-salicylsäurechlorid im Laufe von 20 Minuten in kleinen Anteilen zugegeben. Ohne daß weitere Wärmezufuhr nötig ist, entsteht gegen Schluß der Operation eine klare, kaum gefärbte Lösung. Diese wird noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann in überschüssige, verdünnte, mit Eisstücken versetzte Schwefelsäure gegossen. Das hierbei ausfallende dicke Öl wird mit Chloroform aufgenommen und mehrmals mit Wasser gewaschen, das Chloroform verdampft und das hinterbleibende dicke zähe Öl in 50 ccm heißem Benzol gelöst. Beim langsamen Erkalten und häufigen Reiben beginnt bald die Krystallisation farbloser Nadelchen, die durch häufiges Rühren stark beschleunigt werden. Nach 24 Stunden wird abgesaugt und mehrmals mit Benzol ausgewaschen. Ausbeute 13,5 g oder 53% der Theorie. Schmelzpunkt nach geringem Sintern bei 135—136° (korr.). Löst sich leicht in Aceton, warmem Essigäther und warmem Alkohol, schwer in heißem Benzol und Äther. In heißem Wasser löst sich ebenfalls nur wenig, schmilzt aber beim Kochen zu einem farblosen Öl. In verdünntem Alkali löst er sich ziemlich rasch unter Verseifung auf, ebenso in verdünnter Sodalösung in der Wärme. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine bemerkenswerte Färbung. Schmeckt stark bitter.

Disalicyl-mannit²⁾ $(\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ (422,18). In 200 ccm absolutem Alkohol, die bei 0° mit Ammoniakgas gesättigt sind, werden bei derselben Temperatur 30 g Diacetylsalicyl-mannit eingetragen, die sich beim Umschütteln sofort lösen. Nach einstündigem Stehen bei 0° wird die wenig gefärbte Flüssigkeit durch stark verminderten Druck erst vom Ammoniak befreit und dann der Alkohol ebenfalls im Vakuum verdampft. Schüttelt man die krystallinische Masse mit 100 ccm kaltem Essigäther, so bleibt ein Rückstand von ziemlich reinem Disalicyl-mannit. Ausbeute 9,5 g oder 38% der Theorie. In der Mutterlauge ist neben ziemlich viel Disalicylverbindung auch Monosalicyl-mannit vorhanden. Zur völligen Reinigung wird obiges Rohprodukt in der 50fachen Menge heißem Essigäther gelöst. Beim stundenlangen Stehen im Eis scheidet sich der reine Disalicyl-mannit in ziemlich harten Krystallaggregaten aus. Schmelzpunkt im Capillarrohr nach vorherigem Sintern bei 182—184° (korr.). Bildet mikroskopische, meist langgestreckte, viereckige Platten, die öfters wie Stäbchen aussehen. Löst sich ziemlich leicht in Aceton, mäßig leicht in heißem Alkohol und Essigäther, ziemlich schwer in Benzol und Chloroform. Auch in heißem Wasser löst es sich ziemlich schwer, dagegen leicht in verdünntem Alkali, wovon es ziemlich rasch verseift wird. Im Gegensatz zu dem Diacetylsalicyl-mannit hat es einen ausgesprochenen Geschmack. Die Lösung in verdünntem Alkohol gibt mit Eisenchlorid sehr starke violettrote Färbung.

Monosalicyl-mannit²⁾ $(\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO})\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_6 = \text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_8$ (302,14). Ist in der Essigätherlösung enthalten, die durch Auslaugen des rohen Disalicyl-mannits mit Essigäther entsteht. Sie wird¹⁾ zuerst fraktioniert mit Petroläther gefällt und der krystallinische Niederschlag von 6,2 g in 300 ccm heißem Essigäther gelöst. Beim Erkalten scheiden sich rasch 2 g Monosalicyl-mannit ab, die nach nochmaliger Krystallisation aus Essigäther analysenrein sind. Schmelz-

¹⁾ E. Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 299 [1916].

²⁾ E. Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 300 [1916].

punkt gegen 148—149° (korr.) nach Sintern von etwa 146° an. Löst sich in nicht merklicher Menge schon in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, und die konzentrierte Lösung gibt beim Erkalten und Reiben dünne, viereckige Plättchen. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine ähnliche Färbung wie die Salicylsäure selbst. Löst sich leicht in heißem Alkohol, schwerer in heißem Aceton und Essigäther, schwer in Benzol.

Hexa-p-brombenzoyl-d-mannit¹⁾, $C_6H_5O_6 \cdot (Br \cdot C_6H_4 \cdot CO)_6$. — d-Mannit in Chloroform suspendiert, wird mit p-Brombenzoylchlorid und Chinolin 8 Tage lang geschüttelt bei 60—70°, wonach das Reaktionsprodukt zusammen mit p-Brombenzoesäureanhydrid ausfällt, von dem es durch Umkrystallisation aus Chloroform und Aceton getrennt wird. Schmelzpunkt 96°. — Ist vielleicht ein Gemisch von zwei Isomeren. $[\alpha]_D^{25} = +29,6^\circ$. — Leicht löslich in warmem Chloroform, ziemlich löslich in warmem Aceton und Benzol.

Hexacinnamoyl-mannit²⁾ $C_6H_5O_6(C_6H_7O)_6$. 2,7 g Mannit werden bei 0° mit einer Mischung von 20 g Zimtsäurechlorid (8 Mol.) und 16 g Chinolin (8½ Mol.) und 80 ccm trockenem Chloroform übergossen und einige Tage bis zur Lösung geschüttelt. Nach weiteren 2 Tagen wird das Chinolin durch Schwefelsäure entfernt, mit Wasser gewaschen und dann mit Methylalkohol zur beginnenden Trübung versetzt und die Mischung in etwa 800 ccm gekühlten Methylalkohol gegossen. Die ausgefällte amorphe Masse wird aus etwa dreifachem Essigäther dreimal umkrystallisiert. Ausbeute 10 g.

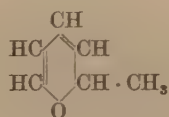
Büscheiförmig angeordnete Prismen oder Nadeln. Sintert bei 94°, schmilzt bei 99—100°, $[\alpha]_D^{21} = +12,96^\circ$ (in Chloroform, 0,4716 g Substanz, Gesamtgewicht 5,8311 g, spez. Gewicht 1,4568, $\alpha = +1,54^\circ$, 1 dm-Rohr). Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, Aceton, leicht in Essigäther und Benzol, viel schwerer in Alkohol und fast gar nicht in Wasser.

Hexagalloyl-mannit³⁾ $C_6H_5O_6[CO \cdot C_6H_2(OH)_3]_6$. Aus Hexa-(triacetylgalloyl-)mannit durch Verseifung mit überschüssigem Alkali bei 0° in acetonisch-wässriger Lösung. Ausbeute sehr gut. Amorph. $[\alpha]_D^{18} = +27,0^\circ$ (0,0317 g in Alkohol zu 1,5322 g gelöst, spez. Gewicht 0,785, zeigten in 0,5 dm-Rohr $\alpha = +0,225^\circ$). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigäther, ziemlich schwer in Äther, sehr schwer in Benzol und Chloroform. Die wässrige Lösung gibt stark die Eisenchloridreaktion sowie die Fällungen durch Leimlösung und die üblichen Alkaloidacetate.

Hexa-(triacetyl-galloyl)-mannit³⁾ $C_6H_5O_6[CO \cdot C_6H_2(O \cdot COCH_3)_3]_6$. Aus Mannit mit Triacetylgalloylchlorid in Gegenwart von Chinolin in Chloroformlösung. Das Produkt wird durch Eingießen der Essigätherlösung in Petroläther gereinigt. Es ist amorph und klebrig, wird aber beim Verreiben fest und pulverig. Ausbeute sehr gut. Leicht löslich in Aceton, Essigäther, Chloroform, schwer in Alkohol, Benzol und Äther.

Mannitan⁴⁾. Aus Mannit, durch Erhitzen mit Ameisensäure entsteht Mannitan $C_6H_{12}O_2$ und Isomannid $C_6H_{10}O_4$.

Es besitzt die Zusammensetzung C_6H_8O



und ist Methyl- α -pyran.

Dimannit.⁵⁾



Eine süßschmeckende Verbindung, erhalten in farblosen Nadeln aus *Cornicularia aculeata* var. *acanthella* Ach.

¹⁾ Sven Odén, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 15 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 541.

²⁾ Emil Fischer u. Rudolf Oetker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 4029—4040 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 346.

³⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 829—854 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 1009.

⁴⁾ A. Windaus u. A. Tomich, Nachr. K. Ges. Wissenschaften Göttingen **1917**, 462—468; Chem. Centralbl. **1918**, II, 109.

⁵⁾ O. Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **92**, 425—466 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 336 bis 338.

d-Sorbit (Bd. II, S. 457; Bd. VIII, S. 242).

Nachweis und Bestimmung: Die üblichen Verfahren zur Untersuchung und die Reinheitskriterien¹⁾.

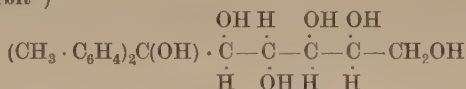
Physiologische Eigenschaften: Drusenstreptokokkus spaltet Sorbit nicht²⁾. — Durch *Bacillus phenologenes* in Peptonwasser mit Sorbit tritt keine Säurebildung ein³⁾. — d-Sorbit ist ein unwirksamer Stoff bezüglich der Bildung von Harnstoff spaltendem Ferment durch Bakterien⁴⁾. Wird durch *Acetobacter melanogenum* in Sorbose übergeführt⁵⁾. Bildete bei der künstlichen Durchströmung der Hungerleber von Hunden reichlich d-Milchsäure; in der künstlich durchströmten Phlorrhizinleber ging es in ein Gemisch von d-Fructose und d-Glucose über⁶⁾.

Chemische Eigenschaften: Gibt in 1proz. Lösung mit Orcin positive Farbenreaktion⁷⁾.

Derivate: Tetramethylsorbit⁸⁾ $C_{10}H_{22}O_6$. Aus Tetramethyl- γ -glucose in sehr verdünnter ätherischer Lösung und 2,5proz. Natriumamalgam. — Siedepunkt bei 0,4 mm Druck 125°; Brechungsexponent $n_D = 1,4568$; $[\alpha]_D = -6,2^\circ$ ($c = 1,463$ in Wasser).

1,1-Dibenzylsorbit⁹⁾ $(C_6H_5CH_2)_2C(OH)(CHOH)_4CH_2OH$. Bildung aus 4,9 g Magnesium, 30 g Benzylchlorid und 5,5 g Tetraacetylgluconsäurelacton in Benzol. Farblose Prismen (aus Essigester-Petroläther, darauf aus siedendem Wasser) oder Nadeln. Schmelzpunkt 146—147°. Fast unlöslich in Petroläther, wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, leichter löslich in Essigester, Alkohol und Wasser in der Wärme. 100 Teile lösen bei Zimmertemperatur 0,039 Teile und 100 Teile Alkohol 0,83 Teile. Ist optisch inaktiv. $[\alpha]_D^{20} = +76,4^\circ$ (in Essigester).

1,1-p-Ditolylsorbit⁹⁾



Erhalten durch Zugabe von 5,5 g Tetraacetylgluconsäurelacton in Benzol zu dem aus 4,9 g Magnesium in 100 ccm Äther und 37 g p-Bromtoluol hergestellten Tolylmagnesiumbromid, Zersetzung des Reaktionsproduktes mit 25% Schwefelsäure unter Eiszusatz usw. Ausbeute 8—10%. Nadeln (aus Essigester, dann aus siedendem Wasser). Schmelzpunkt 169,5—170°. Fast unlöslich in Petroläther, wenig löslich in Wasser, Äther, Benzol und Alkohol in der Kälte. Leicht löslich in Methylalkohol und Alkohol, Aceton und Essigester in der Wärme. 100 Teile Wasser lösen bei Zimmertemperatur 0,333 Teile; 100 Teile Alkohol 0,89 Teile Ditolylsorbit. $[\alpha]_D^{20} = +91,7^\circ$ (0,0832 g in 20,59 g Alkohol, $l = 2$); $[\alpha]_D^{20} = +97,24^\circ$ (0,1222 g in 45,53 g Alkohol).

Heptite.

 α -Glucoheptit (Bd. II, S. 461, Bd. VIII, S. 242).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Spitze Stäbchen¹⁰⁾. — Brechungsindizes $\alpha : 1,348$; $\beta : 1,550$; $\gamma : 1,558$. — Doppelbrechung 0,010, mäßig. — Ordnung der Farbe 1; Auslöschung 40°; Elongation +. Achsenmittel 2 E groß. Optischer Charakter +. Mittleres n : 1,552; D: 1,520. Strahlenbrechung 44,60.

¹⁾ Carl Pfanstiehl u. Robert S. Black, Journ. of industr. a. engin. chem. **13**, 685—687 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1030.

²⁾ Vald. Aderssen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **76**, 111—117 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

³⁾ Albert Berthelot, Annales de l'Inst. Pasteur **32**, 17—36 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 130.

⁴⁾ Martin Jacoby, Biochem. Zeitschr. **79**, 35—50 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 793.

⁵⁾ H. J. Waterman, Chem. Weekblad **10**, 718—730 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1605.

⁶⁾ Gustav Embden u. Walter Griesbach, Zeitschr. f. physiol. Chemie **91**, 251—286 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 421.

⁷⁾ Carl Neuberg u. J. A. Mandel, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1916**, 4—8; Chem. Centralbl. **1916**, I, 439.

⁸⁾ James Colquhoun Irvine, Alexander Walter Fyfe u. Thomas Percival, Journ. Chem. Soc. **107**, 524—541 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 267.

⁹⁾ C. Paal, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 1583—1597 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 651.

¹⁰⁾ Edgar T. Wherry, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 377 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 709.

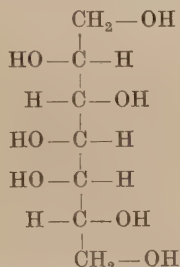
β -Glucoheptit (Bd. II, S. 462; Bd. VIII, S. 243).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Tafeln, Stäbchen¹⁾. — Brechungsindices: α : 1,542; β : 1,550; γ : 1,552. — Doppelbrechung γ — α : 0,010; gewöhnlich erkennbar γ . — Doppelbrechung mäßig. — Ordnung der Farbe 1. — Auslöschung parallel. Elongation +. Optischer Charakter: —. Mittleres n : 1,548; D: 1,510. — Strahlenbrechung 44,61.

 β -d-Galaheptit.²⁾

Mol.-Gewicht: 212,16.

Zusammensetzung: $C_7H_{16}O_7$.



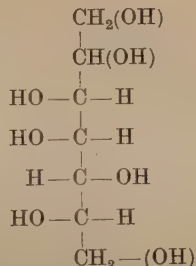
Darstellung: Durch Reduktion der β , d-Galaheptose mit Natriumamalgam.

Eigenschaften: Nadeln aus 70 proz. Alkohol, Schmelzpunkt 141—144°. — Schwer löslich in Alkohol.

 α -d-Guloheptit.³⁾

Mol.-Gewicht: 212,1.

Zusammensetzung: $C_7H_{16}O_7$.



Darstellung: Durch Reduktion der α -, d-Guloheptose mit Natriumamalgam.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rosetten harter Prismen aus Wasser nach Zusatz von heißem Alkohol bis zur Trübung. Körner¹⁾. — Brechungsindices: 1,554; β : 1,560; γ : 1,570. — Doppelbrechung: γ — α : 0,016; gewöhnlich erkennbar mittel. — Doppelbrechung mäßig. Ordnung der Farbe 1—2. — Auslöschung schräg; Elongation —. Interferenzerscheinung häufig. — Achsenmittel 2 E groß. Optischer Charakter +. Mittleres n : 1,561; D: 1,560. — Strahlenbrechung 44,03. — Schmelzpunkt 138—141°. — Das Drehungsvermögen ist in wässriger Lösung nicht wahrnehmbar; in Boraxlösung schwach rechts.

 β -d-Guloheptit.³⁾

Zusammensetzung siehe bei der α -Verbindung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert nach der Reinigung über die Benzalverbindung. Spitze Stäbchen¹⁾. — Brechungsindices α : 1,565; β : 1,570; γ : 1,586. — Doppelbrechung γ — α : 0,121; gewöhnlich erkennbar mittel. — Doppelbrechung stark. — Ordnung der Farben 1—2. Auslöschung schräg. — Elongation +. — Interferenzerscheinung häufig. Achsenmittel 2 E groß. Optischer Charakter +. — Mittleres n : 1,574; D: 1,585. — Strah-

¹⁾ Edgar T. Wherry, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 377 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 709.

²⁾ Georg Peirce, Journ. of Biolog. Chem. **23**, 327 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 289.

³⁾ F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **41**, 251 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 80.

lenbrechung 44,18. Schmelzpunkt 128—129°. — Drehung auch in Boraxlösung nicht wahrnehmbar.

Derivate: Benzalverbindung. Schmelzpunkt etwa 260° unter Zersetzung.

α -d-Mannoheptit, Perseit (Bd. II, S. 462).

Nachweis und Bestimmung: Die üblichen Verfahren zur Untersuchung und die Reinheitskriterien¹⁾.

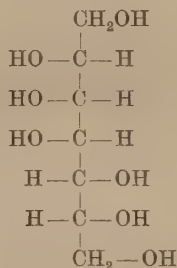
Physiologische Eigenschaften: Drusenstreptokokkus spaltet Perseit nicht²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine Nadeln. Brechungsindices α : 1,538; β : 1,545; γ : 1,549. — Doppelbrechung γ — α : 0,011. — Gewöhnlich erkennbar α . — Doppelbrechung mäßig. — Ordnung der Farbe 1. Auslöschung parallel. Mittleres Brechungsvermögen $n = 1,544$. — Spez. Gewicht 1,485. — Strahlenbrechung 45,10³⁾.

β -d-Mannoheptit.⁴⁾

Mol.-Gewicht: 212,1.

Zusammensetzung: $C_7H_{16}O_7$.

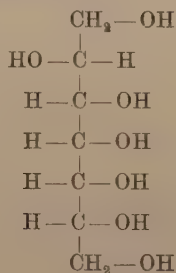


Darstellung: Durch Reduktion der β -d-Mannoheptose mit Natriumamalgam in 10proz. Lösung.

Eigenschaften: Nadeln aus 80proz. Alkohol oder Wasser. Schmelzpunkt 217°. $[\alpha]_D^{22} = +2,27^\circ$. Strahlenförmige Nadeln³⁾. — Brechungsindices α : 1,533; γ : 1,545. Doppelbrechung 0,012. Gewöhnlich erkennbar γ . Doppelbrechung mäßig. Ordnung der Farbe 1. — Auslöschung parallel. Elongation +. Mittleres n : 1,539; Strahlenbrechung 45,21.

α -Sedoheptit = Volemit (Bd. II, S. 464; Bd. VIII, S. 243).

Wahrscheinlich folgende Konfiguration⁵⁾:



¹⁾ Carl Pfanstiehl u. Robert S. Black, Journ. of industr. a. engin. chem. **13**, 685—687 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1030.

²⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **76**, 111—117 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

³⁾ Edgar T. Wherry, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 377 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 709.

⁴⁾ George Peirce, Journ. of Biolog. Chem. **23**, 327 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 289.

⁵⁾ F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 367 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 711.

Bildung¹⁾: Durch Reduktion der Sedoheptose mit Natriumamalgam. Es krystallisiert aus dem Syrup, der aus dem Reaktionsgemisch nach Beseitigung der Salze durch Eindampfen und Zusatz von Alkohol gewonnen wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften¹⁾: Schmelzpunkt 151—152° (unkorr.). $[\alpha]_D^{20} = +2,25^\circ$ (in Wasser etwa 10%), bei Gegenwart von Borax = $+22,09^\circ$ (etwa 2,7%). Stäbchen, Nadeln²⁾. Brechungsindices α : 1,550; β : 1,555; γ : 1,562. — Doppelbrechung $\gamma-\alpha$: 0,012; gewöhnlich erkennbar γ . Doppelbrechung mäßig. Ordnung der Farbe I. Auslöschung parallel. Elongation +. Optischer Charakter +. Mittleres n : 1,556; D: 1,520. — Strahlenbrechung 44,86°).

Derivate: Acetal³⁾. Schmelzpunkt 191—192° (unkorr.). $[\alpha]_D$ in Chloroform (etwa 0,55 g in 25 cem) = $-45,55^\circ$.

β -Sedoheptit.¹⁾

Mol. Gewicht: 212,16.

Zusammensetzung: $C_7H_{16}O_7$.

Bildung: Bei der Reduktion von Sedoheptose neben α -Sedoheptit.

Darstellung: Durch Hydrolyse der Benzalverbindungen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dicke Prismen, Schmelzpunkt 127—128° (unkorr.). Anscheinend optisch-inaktiv. Tafeln, Stäbchen²⁾. Brechungsindices: α : 1,564; β : 1,570; γ : 1,584. Doppelbrechung $\gamma-\alpha$ 0,020; gewöhnlich erkennbar α . Doppelbrechung stark. Ordnung der Farbe 1—2; Auslöschung parallel. Elongation. — Interferenzerscheinung gelegentlich. — Optisches Achsenmittel 2 E groß. — Optischer Charakter positiv. Mittleres n : 1,573; D: 1,590. — Strahlenbrechung 43,95.

Derivate: Tribenzal- β -sedoheptit $C_{28}H_{28}O_7$. Aus dem nach Auskrystallisieren des α -Sedoheptites verbleibenden Sirup gewonnen, durch Krystallisation aus Äthyl-methylketon (in anderen Lösungsmitteln ist es fast unlöslich) gereinigt, bildet Büschel asbestartiger Nadeln. Schmelzpunkt 272—275° (unkorr.).

Alkohole mit mehr als 7 Kohlenstoffatomen.

Lactosit⁴⁾ (siehe auch Lactobiotit (Bd. II, S. 466)).

Zusammensetzung: $C_{12}H_{24}O_{11} + H_2O$.

Bildung: Bei der katalytischen Hydrierung der Lactose.

Darstellung: Man reduziert Lactose unter 74 Atmosphären Druck bei 130° in Gegenwart von Nickel oder Nickeloxyd. Dabei erhält man große Mengen Dulcit, aus dessen Mutterlaugen beim Eindampfen die Verbindung auskrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sehr harte, rhombische Oktaeder von süßem Geschmack. Schmelzpunkt 78°. — Wird von 100° an sehr langsam wasserfrei. Spez. Gewicht 1,43. 3 Teile lösen sich in 1 Teil kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol. $[\alpha]_D = +12,2^\circ$ in Wasser. — Nach der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Sorbit und Galaktose.

Caramelan.⁵⁾

Ein vieratomiger Alkohol, mit der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_9$, oder $C_{24}H_{36}O_{18}$. — Näheres siehe bei Rohrzucker, Chemische Eigenschaften.

2. Säuren der Kohlenhydrate (Bd. II, S. 466).

Darstellung des Aldonsäuren: Nach der Oxydation mit Brom wird die größte Menge der gebildeten Halogenwasserstoffsäure durch Titration bestimmt und mit der berechneten Menge

¹⁾ F. B. La Forge u. C. S. Hudson, Journ. of Biolog. Chem. **30**, 61—77 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 267.

²⁾ Edgar T. Wherry, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 377 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 709.

³⁾ F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 375 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 708.

⁴⁾ J. B. Sendeners, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **170**, 47—50 [1920].

⁵⁾ Mary Cunningham u. Charles Dorée, Journ. Chem. Soc. London **111**, 589—608 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 615.

Alkalicarbonat abgesättigt, hingegen die organische Säure an Erdalkali gebunden. Auf diese Weise kann z. B. durch das Bromnatrium der gluconsaure Kalk gewissermaßen ausgesalzen werden¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus den Bestimmungen des Drehungsvermögens von Hexonsäurephenylhydraziden und der bekannten Konfiguration der Säuren läßt sich berechnen, daß der Drehungswert für das α -Kohlenstoffatom diejenigen für die Atome β , γ , δ so weit übertrifft, daß sein Zeichen die Drehungsrichtung der Phenylhydrazide bestimmt. — Man kann daher umgekehrt schließen, daß die Drehungsrichtung des Phenylhydrazids die Konfiguration des Hydroxyls am α -Kohlenstoffatom anzeigt. Dreht das Phenylhydrazid nach rechts, so befindet sich dieses Hydroxyl auf der rechten Seite und umgekehrt. — Diese Regel wird an den bisher bekanntgewordenen Messungen des Drehungsvermögens von Phenylhydraziden sowie an neuen Bestimmungen bestätigt gefunden²⁾. Diese Bestimmung der Konfiguration ist sicherer als aus dem Drehungsvermögen der Säuren. Eine weitere Beziehung ergibt sich bei den Benzylphenylhydrazonen der Zucker; sie drehen nach rechts, wenn das α -C-Atom sein Hydroxyl zur rechten Seite hat.

Über die Beziehungen zwischen Konfiguration und Drehung epimerer Phenylhydrazide von Monocarboxyzuckersäuren³⁾.

Die Regel von Hudson, daß die Stellung der OH-Gruppe am α -C-Atom bestimmend für den Drehungssinn der Phenylhydrazide ist, wird bestätigt; die Regel gilt auch für die Amide, Methanamide, Anilide, Toluidide, Benzylamide und Phenyläthylamide dieser Säuren. Auch die Regel von Tschugajew, wonach der Einfluß eines inaktiven Substituenten auf die Rotation mit seiner Entfernung von dem α -Komplex abnimmt, ist zutreffend. Phenyl beeinflusst die Drehung stärker als Methyl. Eine vom α -Komplex durch CH_2 getrennte Phenylgruppe wirkt wie o-Tolyl. Bei den Toluididen beeinflusst die o-Verbindung den Drehwert am geringsten, die p-Verbindung am stärksten⁴⁾.

Derivate: Hydrazide der Säuren der Zuckergruppen. In einigen Fällen konnten die Hydrazide der Säuren der Zuckergruppe mit Vorteil verwendet werden⁵⁾. Man gewinnt z. B. **Gluconsäurehydrazid** $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$, wenn man gluconsauren Kalk mit Oxalsäure zerlegt, das Filtrat verdampft, in wenig siedendem Alkohol löst und mit Hydrazinhydrat $1\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt. Man erhält Krystalle, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei $142\text{--}144^\circ$ schmelzen (unscharf); bei 175° beginnt eine starke Gasentwicklung. — Das Produkt ist sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Essigsäure, unlöslich in Alkohol. — Das Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D^{20} = +30,6^\circ$. — Beim Diazotieren der Verbindung in Essigsäure entsteht **Di-d-gluconsäurehydrazid** $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{12}\text{N}_2$. Es bildet Krystalle vom Schmelzpunkt $178\text{--}179^\circ$ aus Wasser, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Es ist leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Das Drehungsvermögen in wässriger Lösung beträgt $[\alpha]_D^{19} = +66,4^\circ$. — Bei der Oxydation mit Jodlösung entsteht aus Gluconsäurehydrazid dieselbe Verbindung.

Einbasische Säuren.

Säuren der C_4 -Reihe.

d-Erythronsäure (Bd. II, S. 466).

Derivate: d-Erythronsäure- γ -laktone⁶⁾ $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$. Farblose Prismen aus Essigäther, Schmelzpunkt $102\text{--}103^\circ$ ⁷⁾. Schmelzpunkt $100\text{--}105^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -68,9^\circ$ in Wasser bei einer etwa 2proz. Lösung⁷⁾. $[\alpha]_D^{20} = -73^\circ$.

¹⁾ A. Herzfeld u. G. Lénárt, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1919**, 122; Chem. Centralbl. **1919**, III, 44.

²⁾ C. S. Hudson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 462 (1917); Chem. Centralbl. **1918**, I, 183.

³⁾ P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biolog. Chem. **31**, 623—626 (1917); Chem. Centralbl. **1921**, I, 614.

⁴⁾ W. E. van Wijk, Rec. trav. chim. Pays-Bas **40**, 221—246 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1406.

⁵⁾ R. A. Weermann, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**, 52—66 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 600.

⁶⁾ J. U. Nef, Oscar F. Hedenberg, J. W. E. Glattfeld, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1638 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 11.

⁷⁾ J. W. E. Glattfeld, Amer. Chem. Journ. **50**, 135 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1738.

Phenylhydrazid¹⁾, Krystalle aus Essigäther. Schmelzpunkt 125°; $[\alpha]_D^{20} = +17^{\circ}10'$.
Brucinsalz¹⁾. Dicke Platten aus verdünntem Alkohol, Schmelzpunkt 212—214°; $[\alpha]_D^{20} = -25^{\circ}62'$.

Strychninsalz¹⁾. Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 198—199°; $[\alpha]_D^{20} = -16^{\circ}84'$.

Chininsalz¹⁾. Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzpunkt 166°; $[\alpha]_D^{20} = -106^{\circ}9'$.

l-Erythronsäure (Bd. II, S. 467).

l-Erythronsäure- γ -lacton²⁾. Schmelzpunkt 102—103°; $[\alpha]_D^{20} = \text{bis} + 72,33^{\circ}$ in Wasser bei etwa 4proz. Lösung.

l-Erythronsäure-phenylhydrazid²⁾. Schmelzpunkt 126—127°; $[\alpha]_D^{20} = -17,29^{\circ}$.

l-Threonsäure (Bd. II, S. 468; Bd. VIII, S. 247).

Derivate: Lacton der l-Threonsäure¹⁾. $[\alpha]_D^{20} = +33^{\circ}89'$.

Brucinsalz der l-Threonsäure¹⁾. Schmelzpunkt 210°. — $[\alpha]_D^{20} = +27^{\circ}23'$. Schmelzpunkt 214°; $[\alpha]_D^{20} = -32,4^{\circ}3)$.

Phenylhydrazid. Schmelzpunkt 155°. $[\alpha]_D^{20} = -25^{\circ}18'$. Dünne Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt 157°; $[\alpha]_D = -29,5^{\circ}3)$.

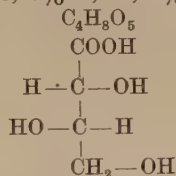
Strychninsalz³⁾. Durchsichtige Tafeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 115—120°. $[\alpha]_D^{20} = -28,5^{\circ}$ (0,9426 g in 22,6757 g Wasser).

Chininsalz³⁾. Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzpunkt 168°; $[\alpha]_D^{20} = -116,99^{\circ}$ (0,6990 g in 16,8862 g Wasser).

d-Threonsäure.

Mol.-Gewicht: 236.

Zusammensetzung: 35,30% C; 5,88% H; 58,82% O.



Derivate: d-Threonsäurephenylhydrazid⁴⁾. Schmelzpunkt 157°; $[\alpha]_D^{20} = \text{etwa } 29^{\circ}$.

Säuren der C₅-Reihe.

Methyltetronsäure (Bd. II, S. 468).

Derivate: Lacton der Methyltetronsäure⁵⁾ C₅H₈O₄. Die Lösung von 50 g Rhamnosemonohydrat in 5250 ccm Wasser wird mit einer Lösung von 93,5 g Kalilauge in 250 ccm Wasser versetzt und 3 Tage lang, unter Erwärmen auf 40—50° tagsüber, ein beständiger Strom von kohlensäurefreier Luft (etwa 1,5 l in der Minute) durchgesaugt. Die schließlich farblose Lösung wird mit konzentrierter, dann mit 10proz. Salzsäure bis zur Blaufärbung des Kongopapiers versetzt, dann im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung im Vakuum wieder zu einem dicken roten Rückstand eingedampft dieser mit Essigester aufgenommen und der Rückstand aus der so erhaltenen Lösung wiederholt mit warmem Äther verrieben. Der beim Verdunsten des Äthers hinterbleibende, fast sirupöse Rückstand läßt dann das Lacton auskristallisieren. Nadelförmige Krystalle aus absolutem Alkohol; Schmelzpunkt 123°; $[\alpha]_D = -44,7^{\circ}$ (0,3187 g in 25 ccm Wasser). Leicht löslich in kaltem absolutem Alkohol.

¹⁾ J. W. E. Glattfeld, Amer. Chem. Journ. **50**, 135 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1738.

²⁾ J. U. Nef, Oscar F. Hedenburg, J. W. E. Glattfeld, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1638 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 11.

³⁾ J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **403**, 204 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1494.

⁴⁾ J. U. Nef, Oscar F. Hedenburg, J. W. E. Glattfeld, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1638 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 11.

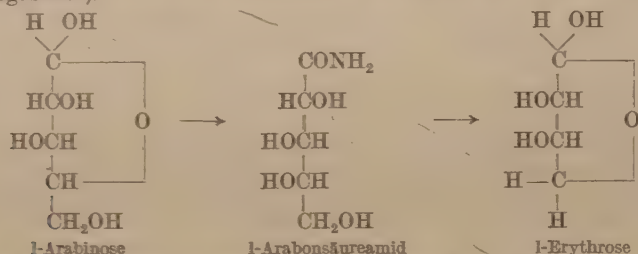
⁵⁾ C. S. Hudson u. L. H. Chernoff, Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, 1005—1007 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 706.

Amid der Methyltetronsäure¹⁾ $C_5H_{11}O_4N$, durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die ätherische Lösung des Lactons gewonnen. Große Platten aus absolutem Alkohol, Schmelzpunkt 135° . $[\alpha]_D^{20} = -54,8^\circ$ (0,5405 g in 25 ccm Wasser). Sehr leicht löslich in Alkohol.

l-Arabonsäure (Bd. II, S. 469; Bd. VIII, S. 247).

Darstellung: 35,6 g l-Arabinose + 35,6 g 0,75 ccm Salpetersäure ($D = 1,2$) in konischem Kolben, dieser in 300 ccm Kühlwasser. Reaktion nach 48 Stunden anscheinend beendet, nach insgesamt 4 Tagen mit 4 × 35,6 ccm Wasser verdünnt, nach annähernder Neutralisation mit Calciumcarbonat noch $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, die heiß filtrierte Lösung verdampft bis etwa $3 \times 35,5$ g: Impfung mit l-arabonsaurem Calcium reagiert sofort. Ausbeute 37,2% der Theorie. Die Mutterlauge liefert durch Fällung mit Alkohol noch weitere 22% des gleichen Calciumsalzes²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wird durch das Amid mit Hypochlorit zu l-Erythrose abgebaut³⁾.



Derivate: l-Arabonsäure- γ -lacton⁴⁾. Schmelzpunkt $96-98^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -69,2^\circ$.

l-Arabonsäureamid⁵⁾. Krystalle aus 90proz. Alkohol, Schmelzpunkt $133-136^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +37,5^\circ$.

Wird erhalten durch Behandeln von arabonsaurem Ca mit Oxalsäure und Behandeln des Verdampfungsrückstandes mit NH_3 . Schlecht entwickelte Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzpunkt $132-133^\circ$ unter Zersetzung; sehr leicht löslich in Wasser; schwer in Alkohol etwas leichter in Methylalkohol; $[\alpha]_D^{14} = +38,4^\circ$.

l-Arabonsäuremethylester⁶⁾ $C_6H_{13}O_5N$. Schmelzpunkt 170° , kaum löslich in kaltem Alkohol; $[\alpha]_D^{12} = +51,1^\circ$ (0,2207 g in 50 ccm Wasser).

l-Arabonsäurebenzylamid⁶⁾ $C_{12}H_{17}O_5N$. Krystalle, Schmelzpunkt 167° , wenig löslich in heißem Alkohol; $[\alpha]_D^{10} = +45,8^\circ$ (0,2276 g in 100 ccm Wasser).

α -Phenyläthylamid der l-Arabonsäure⁶⁾ $C_{19}H_{19}O_5N = CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt $173,5^\circ$. $[\alpha]_D^{12} = +29$ (0,1638 g in 50 ccm Wasser).

p -Oxyphenyläthylamid der l-Arabonsäure⁶⁾ $C_{19}H_{19}O_6N$, Schmelzpunkt 164° ; $[\alpha]_D^{15} = +23,5^\circ$ (0,1330 g in 50 ccm Wasser).

l-Arabonsäure- β -naphthylamid⁶⁾ $C_{15}H_{17}O_5N$. Krystalle aus Alkohol, Schmelzpunkt 214° . Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

l-Arabonsäuretetramethylester⁶⁾ $C_{14}H_{25}O_{10}N_2$. Sternchen. Schmelzpunkt 194° . $[\alpha]_D^{12} = +36,3^\circ$ (0,1836 g in 50 ccm Wasser).

l-Arabonylaminoessigsäuremethylester⁶⁾ $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COO \cdot CH_3$. Weiße Masse. Schmelzpunkt 104° . $[\alpha]_D^{16} = +44,8^\circ$ (0,0651 g in 25 ccm Wasser).

l-Arabonylaminoessigsäureäthylester⁶⁾ $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$. Schmelzpunkt 124° . $[\alpha]_D^{17} = +43,3^\circ$ (0,1927 g in 50 ccm Wasser).

¹⁾ C. S. Hudson u. L. H. Chernoff, Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, 1005—1007 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 706.

²⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 456—472 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 1019.

³⁾ R. A. Weerman, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**, 16—51 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 612.

⁴⁾ J. U. Nef, Oscar F. Hedenburg, J. W. E. Glattfeld, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1638 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 11.

⁵⁾ C. S. Hudson u. Shigeru Homatsu, Journ. of Amer. Chem. Soc. **41**, 1141 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 778.

⁶⁾ W. E. van Wijk, Rec. trav. chim. Pays-Bas **40**, 221—246 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1406.

l-Arabonsäureanilid¹⁾ $C_{11}H_{15}O_5N$. Bildet sich durch Erhitzen des Lactons mit Anilin bei 150°. Mikroskopische Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 204°. $[\alpha]_D^{20} = +68,1$ in Wasser.

l-Arabonsäure-o-toluidid¹⁾ $C_{12}H_{17}O_5N$. Bildet sich durch Erhitzen des Lactons mit o-Toluidin bei 150°. Mikroskopische Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt: 172°. $[\alpha]_D^{11} = +56,5$ in Wasser.

l-Arabonsäure-m-toluidid¹⁾ $C_{12}H_{17}O_5N$. Bildet sich durch Erhitzen des Lactons mit m-Toluidin bei 150°; scheidet sich aus Alkohol als Gel aus; Schmelzpunkt (bei 105° getrocknet) 186°; $[\alpha]_D^{11} = +67,7$ in Wasser.

l-Arabonsäure-p-toluidid¹⁾ $C_{12}H_{17}O_5N_2$. Bildet sich durch Erhitzen des Lactons mit p-Toluidin bei 150°. Mikroskopische Krystalle. Schmelzpunkt 200°. Löslichkeit in kaltem Wasser. $< 1 : 200$; $[\alpha]_D^{17} = +68,2$ in Wasser.

l-Arabonsäurehydrazid²⁾ $C_5H_{12}O_5N_2$. Bildet sich in absoluter alkoholischer Lösung aus dem Säurelacton und Hydrazinhydrat. Krystalle aus Wasser; Schmelzpunkt 138—139°; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{15} = +51,9^{(2)}$.

Blättchen aus Alkohol; Schmelzpunkt 138°¹⁾. Leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol; $[\alpha]_D^{12} = +52,5$ in Wasser; $[\alpha]_D^{14} = +61,8$ in Pyridin¹⁾.

l-Arabonsäurephenylhydrazid³⁾, $[\alpha]_D^{10} = -14,5$; $[\alpha]_D^{20} = -25$ in Wasser, in etwa 0,9 proz. Lösung.

l-Arabonsäure-o-tolyldiazid¹⁾ $C_{12}H_{18}O_5N_2$. Blättchen aus heißem Wasser. Schmelzpunkt 203 (Zersetzung); $[\alpha]_D^{18} = +26,6$ in Wasser; $[\alpha]_D^{14} = -1,4$ in Pyridin.

l-Arabonsäure-m-tolyldiazid¹⁾ $C_{12}H_{18}O_5N_2$. Krystalle; Schmelzpunkt 185° (Zersetzung); $[\alpha]_D^{15} = +4,6$ in Wasser; $[\alpha]_D^{14} = -5,0$ in Pyridin.

l-Arabonsäure-p-tolyldiazid¹⁾ $C_{12}H_{18}O_5N_2$. Krystalle aus heißem Wasser. Schmelzpunkt 216° (Zersetzung); Löslichkeit in Wasser $< 1 : 250$; $[\alpha]_D^{15} = +4,08$; $[\alpha]_D^{14} = -3,1$ in Pyridin.

l-Arabonsäure-p-bromphenylhydrazid¹⁾ $C_{11}H_{16}O_5N_2Br$. Blättchen aus heißem Wasser. Schmelzpunkt 204° (Zersetzung); Löslichkeit in Wasser etwa $1 : 200$; $[\alpha]_D^{17} = +2,4$; $[\alpha]_D^{15} = -19,0$ in Pyridin.

l-Arabonsäurebenzalhydrazid¹⁾ $C_{12}H_{16}O_5N_2$. Blättchen; Schmelzpunkt 208° (Zers.); wird durch Wasser leicht gespalten; $[\alpha]_D^{17} = +81,3$ in Pyridin.

l-Arabonsäure-p-methoxybenzalhydrazid¹⁾, $C_{13}H_{18}O_6N_2$. Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 208° (Zers.); $[\alpha]_D^{17} = +81,7$ in Pyridin.

d-Arabonsäure (Bd. II, S. 469).

Bildung: Die von Spoeher⁴⁾ bei der Oxydation von d-Glucose und Wasserstoffsuperoxyd beschriebene α -Hydroxylmethyl-d-arabonsäure ist nichts anderes als d-Arabonsäure⁵⁾.

Derivate: γ -d-Arabonsäurelacton⁵⁾ Schmelzpunkt 96—98°; $[\alpha]_D^{20}$ in 4 proz. alkalischer Lösung 68° 94' und 69° 68'.

d-Arabinosephenylhydrazid⁵⁾ $C_{11}H_{16}O_5N_2$. Schmelzpunkt 213—214°.

Calciumsalz⁵⁾ $(C_5H_{10}O_6)Ca \cdot 5 H_2O$. $[\alpha]_D^{20}$ für das wasserhaltige Salz = $-2^\circ 57'$, für das entwässerte Salz = $-3^\circ 19'$.

Cinchoninsalz⁵⁾. Harte Nadeln. Schmelzpunkt 178—180°; $[\alpha]_D^{20} = 120^\circ 3'$.

Strychninsalz⁵⁾. Federige Nadeln aus wasserhaltigem Alkohol. Schmelzpunkt 167 bis 170°. $[\alpha]_D^{20} = -26^\circ 8'$; unlöslich in absolutem Alkohol.

Chininsalz⁵⁾. Harte Krystallkrusten aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 172 bis 173°; $[\alpha]_D^{20} = +106^\circ 2'$.

Brucinsalz⁵⁾. Durchscheinende Platten aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 167—170°. Verliert über Schwefelsäure im Vakuum 5,6% Wasser, ohne daß sich der Schmelzpunkt verändert. $[\alpha]_D^{20} = -26^\circ 33'$.

¹⁾ Th. W. J. van Marle, Rec. trav. chim. Pays-Bas **39**, 549 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 524.

²⁾ R. A. Weerman, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**, 52—66 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 599.

³⁾ C. S. Hudson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 462 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 184.

⁴⁾ Spoeher, Amer. Chem. Journ. **43**, 233 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1594.

⁵⁾ J. W. E. Glattfeld, Amer. Chem. Journ. **50**, 135 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1737.

d-Lyxonsäure (Bd. II, S. 471).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Levene¹⁾ berechnete die Drehung des α -C-Atoms aus den von Neef für $[\alpha]_D$ der Salze der Säure ermittelten Werten.

Derivate: **d-Lyxonsäure- γ -lacton**²⁾ $C_6H_8O_5$. Farblose Nadeln aus Essigäther. Schmelzpunkt 113—114°; $[\alpha]_D^{20} = +46,46^\circ$ (0,4789 g in 12,0401 g Wasser).

Phenylhydrazid²⁾. Weiße Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 162°. — Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Brucinsalz²⁾. Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmelzpunkt 168°. Verliert über Schwefelsäure Krystallwasser. — Schmelzpunkt getrocknet 168—170°. $[\alpha]_D^{20} = -27,57^\circ$ (0,9576 g in 22,8714 g Wasser).

Chininsalz²⁾. Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 169°; $[\alpha]_D^{20} = -109,8^\circ$ (0,9452 g in 23,1765 g Wasser).

d-Lyxonsäurehydrazid³⁾, $C_5H_{12}O_5N_2$. Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 188°. Ziemlich wenig löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{14} = -3,6^\circ$ in Wasser.

d-Lyxonsäurebenzalhydrazid³⁾. Schmelzpunkt 175° (Zersetzung).

l-Ribonsäure (Bd. II, S. 471).

Derivate: **Amid**⁴⁾ $C_5H_{11}O_5N$. Bildet sich aus dem Lacton mit Ammoniak. Krystalle aus 90proz. Alkohol; Schmelzpunkt 136—139°; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol; $[\alpha]_D = -15,7^\circ$, nach 3 Tagen konstant: $-2,8^\circ$. In der wässrigen Lösung findet Verseifung statt. Krystalle aus 90proz. Alkohol. Schmelzpunkt 137—138°; $[\alpha]_D^{20} = -16,4^\circ$ (in Wasser).

d-Ribonsäure (Bd. VIII, S. 248).

Derivate: **d-Ribonsäurehydrazid**³⁾ $C_5H_{12}O_5N_2$. Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt: 150°. Leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{15} = +27,5^\circ$ (in Wasser).

d-Ribonsäurebenzalhydrazid³⁾. Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen 138—142°, bei raschem Erhitzen 115—129° (Zersetzung). Ziemlich löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol; unlöslich in Äther.

d-Ribonsäure-p-bromphenylhydrazid³⁾ $C_{11}H_{15}O_5N_2Br$. Blättchen aus heißem Wasser. Schmelzpunkt 169° (Zersetzung); $[\alpha]_D^{16} = +3,8$ in Wasser; $[\alpha]_D^{16} = +14^\circ$ in Pyridin.

l-Xylonsäure (Bd. II, S. 472).

Darstellung: 1,578 g l-Xylose + 1,578 · 0,75 ccm Salpetersäure (D = 1,2) im Kolben (mit Kühlwasser), nach 5 Tagen mit Wasser verdünnt, mit Cadmiumcarbonat gekocht; die filtrierte Lösung + 1 Mol. Cadmiumbromid auf je 2 Mol. Xylose wird etwas verdampft, dann zu freiwilliger Krystallisation hingestellt, die hierbei entstehende Krystallkruste abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen; lufttrocken, etwas über 1 g $C_5H_8O_6CdBr + 4H_2O$ ⁶⁾.

Derivate: **Lacton**⁴⁾. Krystalle aus Aceton. Schmelzpunkt 99—102°. $[\alpha]_D^{20} = +89,56^\circ$ (0,5312 g in 12,7190 g Wasser).

Cadmiumbromiddoppelsalz²⁾ $Cd(C_5H_8O_6)_2 \cdot CdBr_2 + 2H_2O$. Nach Kiliani⁶⁾ enthält das Salz 4 Mol. Wasser. — Tafeln aus Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{20} = +7,4^\circ$.

Cinchoninsalz²⁾. Durchsichtige Platten aus absolutem Alkohol. Schmelzpunkt 170°. $[\alpha]_D^{20} = +126,2$ (0,5800 g in 13,9530 g Wasser).

Brucinsalz. Dicke Tafeln mit Krystallwasser aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt getrocknet 176°; $[\alpha]_D^{20} = -18,70$ (0,7067 g in 16,8761 g Wasser²⁾).

¹⁾ P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **23**, 145—146 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 289.

²⁾ J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **403**, 204 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1494.

³⁾ Th. W. J. van Marle, Rec. trav. chim. Pays-Bas **39**, 549 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 524.

⁴⁾ R. A. Weerman, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**, 16—51 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 612.

⁵⁾ C. S. Hudson u. Shigeru Komatsu, Journ. of Amer. Chem. Soc. **41**, 1141 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 778.

⁶⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 456—472 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 1019.

l-Xylonsäureamid¹⁾. Bildet sich aus dem Lacton mit Ammoniak. Krystalle, Schmelzpunkt 81—82°; leicht löslich in Wasser, ziemlich wenig in Alkohol. $[\alpha]_D^{16} = +44,5$; Endrotation: $+23,8^\circ$.

l-Xylonsäurehydrazid²⁾. Sirup. $[\alpha]_D^{15} = +34,5^\circ$ in Wasser.

l-Xylonsäurebenzoylhydrazid²⁾. Krystalle aus heißem Wasser. Schmelzpunkt 153—155°.

l-Xylonsäure-p-bromphenylhydrazid²⁾. Konnte nicht rein erhalten werden.

d-Xylonsäure (Bd. II, S. 473).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Levene³⁾ berechnete die Drehung des α -C-Atoms aus den von Nef für $[\alpha]_D$ der Salze der Säure ermittelten Werten.

Säuren der C₆-Reihe.

l-Rhamnonsäure (Bd. III, S. 473).

Darstellung: 10,06 g feinst zerriebener Rhamnose + 0,6 · 10,06 ccm Salpetersäure (D = 1,25) + 1 ccm rauchende Salpetersäure (D = 1,54), nach 10 Tagen verdünnt auf 150 ccm, mit Calciumcarbonat gekocht, ziemlich weit verdampft; das organische Calciumsalz mit Alkohol gefällt, mit letzterem gewaschen, erwies sich als nicht krystallisierbar. Zerlegung desselben mit Oxalsäure, Verdampfen der Säurelösung zum Sirup und Impfung mit Rhamnonsäurelacton führte aber zu guter Ausbeute an letzterem⁴⁾.

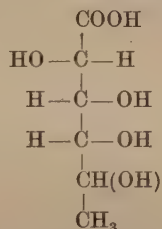
Derivate: **l-Rhamnonsäureamid⁵⁾** ist rechtsdrehend.

l-Rhamnonsäurephenylhydrazid⁶⁾, $[\alpha]_D^{80} = +17,2^\circ$ in etwa 4 proz. wässriger Lösung.

Fuconsäure⁷⁾.

Mol.-Gew.: 180.

Zusammensetzung: 40,0% C; 6;67% H; 53,33% O.



Derivate: **Tetraacetylfuconsäurenitril.** Wird erhalten beim Eintragen des Fucoseoxims in ein siedendes Gemisch. von Essigsäurehydrid und Na-Acetat. Krystalle aus 70 proz. Alkohol. Schmelzpunkt 177—178°.

Rhodeonsäure (Bd. II, S. 474).

Derivate: **Tetraacetylrhodeonsäurenitril⁷⁾** $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3]_4 \cdot \text{CN}$. Entsteht beim Eintragen von Rhodeoseoxim in ein siedendes Gemisch von Essigsäurehydrid und geschmolzenem Na-Acetat. — Nadeln aus 70 proz. Alkohol; wenig in Wasser, leichter in Alkohol löslich. Spaltet beim Erhitzen mit 20 proz. KOH oder ammoniakalischer Ag-Lösung Blausäure ab.

¹⁾ R. A. Weerman, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**, 16—51 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 612.

²⁾ Th. W. J. van Marle, Rec. trav. chim. Pays-Bas **39**, 549 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 524.

³⁾ P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **23**, 145—146 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 289.

⁴⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 456—472 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 1049.

⁵⁾ C. S. Hudson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, 813—817 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 528.

⁶⁾ C. S. Hudson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 462 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 184.

⁷⁾ Emil Votoček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 35—42 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 375.

Digitoxonsäure.

Bildet sich bei der Oxydation der Digitoxose mit Brom.

Derivate: Phenylhydrazid¹⁾ $C_{12}H_{18}O_4N_2$. Sehr leicht löslich in Wasser und in verdünntem Alkohol, etwas schwerer (aber immer noch beträchtlich) löslich in absolutem Alkohol, fast unlöslich in Äther. Schmelzpunkt 123° ; $[\alpha]_D = -17,1^\circ$ (1,0222 g in 15,2 ccm Wasser im 2-dm-Rohr $\alpha = -2,3^\circ$).

d-Galaktonsäure (Bd. II, S. 475; Bd. VIII, S. 250).

Bildung: Bei der Oxydation von Galaktose mit Quecksilberacetat in Gegenwart von Ammoniak entstehen 50% galaktonsäures Ammonium²⁾.

Darstellung³⁾: 5,456 g d-Galaktose + 2 · 5,456 g Salpetersäure ($D = 1,2$) im Kolben mit 120 ccm Kühlwasser, nach 32 Stunden noch keine Reaktion und unvollständige Auflösung, dann Kühlwasser entfernt, jetzt plötzlich über Nacht klare Lösung und NO_2 sichtbar, bei Stehenlassen (14 Tage) allmählich Kruste von Schleimsäure (8,1% der Theorie). Die Mutterlauge von Schleimsäure mit Calciumcarbonat gekocht, filtriert, konzentriert, mit 50% Alkohol vermischt, der Niederschlag mit Alkohol gewaschen wird in heißem Wasser gelöst. Die konzentrierte Lösung reagiert sofort auf Impfung mit α -galaktonsäurem Calcium.

Galaktonsäurelacton. Das Calciumsalz der Galaktonsäure wird in Wasser mit 1 Äquivalentgewicht Oxalsäure suspendiert, das Filtrat unter vermindertem Druck bis zum Beginn einer krystallinischen Abscheidung konzentriert, diese durch Erwärmen wieder gelöst und die sirupöse Flüssigkeit in Essigsäure gegossen. Es krystallisiert das Hydrat des Lactons $C_6H_{10}O_6 + H_2O$, das durch einmalige Krystallisation aus 99,5 proz. Alkohol in das wasserfreie Lacton $C_6H_{10}O_6$, Schmelzpunkt 112° , $[\alpha]_D^{20}$ anfangs = -73° , schließlich = $-63,7^\circ$ übergeht⁴⁾.

Derivate: d-Galaktonsäures Natrium⁵⁾, $[\alpha]_D^{20} = +0,40^\circ$ (1,002 g Salz in 10 ccm Wasser).

d-galaktonsäures Cadmium⁶⁾. Gibt in 1- und 0,1proz. Lösung positive Farbreaktion mit Orcin.

d-Galaktonsäures Brucin⁵⁾. Schmelzpunkt 170° , $[\alpha]_D^{20} = -21,01^\circ$. Krystallwasserhaltige Nadeln oder vierseitige Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt $141-143^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -23,39^\circ$ nach dem Trocknen über Schwefelsäure (0,9092 g in 21,9845 g Wasser⁶⁾).

Strychninsalz⁷⁾. Nadeln aus Alkohol. Zersetzt sich bei $120-125^\circ$. $[\alpha]_D^{20} = -18,25$ (0,9997 g in 24,9726 g Wasser).

Chininsalz⁷⁾. Kugelige Aggregate aus absolutem Alkohol. Schmelzpunkt 160° . $[\alpha]_D^{20} = -98,7^\circ$ (0,9285 g in 21,9351 g Wasser).

Phenylhydrazid⁷⁾. Schmelzpunkt 203° . — Schwer löslich in siedendem Alkohol, wenig löslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{20} = +10,44^\circ$ in Wasser bei $p = 2,0$. Aus Digitonin dargestellte Säure gibt ein Phenylhydrazid in absol. Alkohol mit Phenylhydrazin (Tafeln aus Wasser, Schmelzpunkt 195° , unter Zersetzung⁸⁾).

Amid⁹⁾ $C_6H_{13}O_6N$. Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt $172-173^\circ$ unter Zersetzung; unlöslich in Aceton, Benzol, Essigester, Äther; wenig löslich in heißem C_2H_5OH und CH_3OH ; löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{14} = +36,7^\circ$.

Nach viermaligem Umkrystallisieren aus Wasser, zeigt den Schmelzpunkt $172-172,5^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +30,2^\circ$ ¹⁰⁾.

¹⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 656 [1908].

²⁾ T. Ingvaldsen u. L. Baumann, Journ. of Biolog. Chem. **41**, 147 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 80.

³⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 456—472 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 1019.

⁴⁾ P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biolog. Chem. **46**, 307 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 101.

⁵⁾ P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biolog. Chem. **26**, 355—365 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 742.

⁶⁾ Carl Neuberg u. J. A. Mandel, Zeitschr. f. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1916**, 4—8; Chem. Centralbl. **1916**, I, 439.

⁷⁾ J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **403**, 204 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1493.

⁸⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 701—721; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1148.

⁹⁾ R. A. Weerman, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**, 15—61 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 612.

¹⁰⁾ C. S. Hudson u. Shigeru Komatsu, Journ. of Amer. Chem. Soc. **41**, 1141 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 778.

d-Galaktonsäuremethylamid¹⁾ $C_7H_{15}O_6N$. Amorphes Pulver, Schmelzpunkt 153° , $[\alpha]_D^{10} = +34,5^\circ$ (0,3800 g in 50 ccm Wasser).

d-Galaktonsäurebenzylamid¹⁾ $C_{13}H_{19}O_6N$. Krystallwarzen¹⁾ aus Alkohol, Schmelzpunkt 187° . $[\alpha]_D^{17} = +55,2^\circ$ (0,1889 g in 100 ccm Wasser).

d-Galaktonsäure- ω -phenyläthylamid¹⁾ $C_{14}H_{21}O_6N$. Blättchen aus Alkohol, Schmelzpunkt 198° . $[\alpha]_D^{14} = +21,9^\circ$ (0,2662 g in 50 ccm Wasser). Sehr wenig löslich in Wasser.

d-Galaktonsäure- α -naphthylamid¹⁾, konnte nicht erhalten werden.

d-Galaktonsäure- β -naphthylamid¹⁾ $C_{16}H_{19}O_6N$. Krystalle, Schmelzpunkt 214° .

d-Galaktonsäureanilid²⁾. Durch Erhitzen des Lactons mit Anilin bei 150° . Krystalle aus 70 proz. Alkohol; Schmelzpunkt 210° $[\alpha]_D^{17} = +62,6^\circ$.

d-Galaktonsäure-o-toluidid²⁾ $C_{11}H_{19}O_6N$. Bildet sich durch Erhitzen des Lactons mit o-Toluidin bei 150° . Mikroskopische Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 204° . Ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{11} = +49,9$ in Wasser.

d-Galaktonsäure-m-toluidid²⁾ $C_{18}H_{19}O_6N$. Bildet sich durch Erhitzen des Lactons mit m-Toluidin bei 140° . Blättchen aus 70 proz. Alkohol. Schmelzpunkt 212° . Löslichkeit in Wasser 1 : 500; daher zum Nachweis von Galaktonsäure geeignet. $[\alpha]_D^{14,5} = +63,3$ in Wasser.

d-Galaktonsäure-p-toluidid²⁾ $C_{18}H_{19}O_6N$. Blättchen. Schmelzpunkt 224° (Zersetzung); Löslichkeit in Wasser < 1 : 1000, daher zum Nachweis der Galaktonsäure geeignet. $[\alpha]_D^{16} = +72,9$ in Wasser.

d-Galaktonsäurehydrazid²⁾ $C_6H_{14}O_6N$. Mikrokrystallinische Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 178° . Ziemlich wenig löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol; $[\alpha]_D^{13} = -40,1^\circ$ (in Wasser); 1 Teil löst sich in 475 Teilen Pyridin; $[\alpha]_D^{14} = +31,1^\circ$.

d-Galaktonsäurebenzaldehydhydrazid²⁾ $C_{13}H_{18}O_6N$. Farblose quadratische Blättchen; Schmelzpunkt 193° (Zersetzung); $[\alpha]_D^{18} = +63,4^\circ$ in Pyridin.

d-Galaktonsäure-p-methoxybenzaldehydhydrazid²⁾ $C_{13}H_{20}O_7N_2$. Gelatinöse Masse, nach dem Trocknen mikrokrystallinische Krystalle. Schmelzpunkt 191° (Zersetzung). Färbt sich am Licht intensiv gelb. Wird durch Wasser zersetzt. $[\alpha]_D^{16} = +67,7$ in Pyridin.

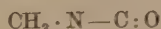
d-Galaktonsäure-o-tolyldhydrazid²⁾ $C_{13}H_{20}O_6N_2$. Mikroskopische Krystalle aus heißem Wasser. Schmelzpunkt 191° (Zersetzung); $[\alpha]_D^{14,5} = +12,2^\circ$ in Wasser; $[\alpha]_D^{19} = -8,6$ in Pyridin.

d-Galaktonsäure-m-tolyldhydrazid²⁾ $C_{13}H_{20}O_6N_2$. Mikroskopische Krystalle aus heißem Wasser. Schmelzpunkt 174° (Zersetzung); $[\alpha]_D^{13} = +9,8^\circ$ in Wasser; $[\alpha]_D^{14} = -15,8$ in Pyridin.

d-Galaktonsäure-p-tolyldhydrazid²⁾ $C_{13}H_{20}O_6N_2$. Scheidet sich aus der Lösung in heißem Wasser teils gelatinös, teils krystallinisch aus. Schmelzpunkt 212° (Zersetzung); $[\alpha]_D^6 = +2,9^\circ$ in Wasser; $[\alpha]_D^{14} = -13,5$ in Pyridin.

d-Galaktonsäure-p-bromphenylhydrazid²⁾ $C_{12}H_{17}O_6N_2Br$. Krystalle aus heißem Wasser. Schmelzpunkt 125° (Zersetzung); Löslichkeit in Wasser < 1 : 60; $[\alpha]_D^{18} = +2,5^\circ$; $[\alpha]_D^{10} = -30,3$ in Pyridin.

Kondensation von Galaktonsäure mit 1,3-Dimethyl-2,6-dioxyd-4,5-diamino-pyrimidin³⁾.



Äquimolekulare Mengen der Pyrimidinverbindung (1,7 g) und der Säure (2 g) werden in siedendem Wasser gelöst und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der krystallisierte Rückstand wird aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Die zweimal umkrystallisierte Substanz besteht aus langen farblosen Krystallnadeln, die unter Aufsteigen bei $253-254^\circ$ zu einer braungelben Flüssigkeit schmelzen. Konzentrierte Salpetersäure liefert keine Farbreaktion.

Ortho-bis-d-Galaktonsäure⁴⁾. $C_{12}H_{26}O_8 = C_6H_{12}O_7 \cdot CH_2OH(CH(OH))_4 \cdot C(OH)_3$. Schmelzpunkt $140-141^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -12,23^\circ$.

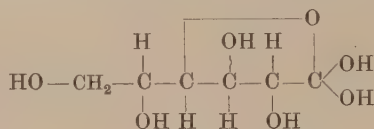
¹⁾ W. E. van Wijk, Rec. trav. chim. Pays-Bas **40**, 221 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1406.

²⁾ Th. W. J. van Marle, Rec. trav. chim. Pays-Bas **39**, 549 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 524.

³⁾ S. J. Thannhauser u. S. Dorfmueller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1305 [1914].

⁴⁾ Oskar F. Hedenburg, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 345 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 1256.

Aus dem Calciumsalz mit Oxalsäure. Durchsichtige Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 140—142°. $[\alpha]_D^{20} = -11,69^\circ$ ¹⁾. — **Calciumsalz** $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. — Krystalle aus Wasser. Verliert über Schwefelsäure nur 3 Mol. Wasser. $[\alpha]_D^{20} = +1,5^\circ$ nach dem Trocknen (in einer 4 proz. wässrigen Lösung) — **Cadmiumsalz** $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nach dem Trocknen über Schwefelsäure. Krystalle schwer löslich in Wasser. — Diese beiden Salze (Calcium und Cadmiumsalz) sind bisher als Salze der d-Galaktensäure beschrieben, sind aber nach Nef Salze der Ortho-bis-d-galaktensäure. — Diese Säure liefert beim Erhitzen im Vakuum d-Galaktensäure- γ -lactonhydrat, vielleicht folgender Konstitution:



wasserhelle Prismen aus Essigäther, Schmelzpunkt 66° ; $[\alpha]_D^{20} = -70,1^\circ$ und dann d-Galaktensäure- γ -lacton. — Letzteres bildet Nadeln aus Alkohol oder Essigäther. Schmelzpunkt 108 bis 111° ; $[\alpha]_D^{20} = -76,39^\circ$. — Die beiden letztgenannten Verbindungen zeigen ebenso wie die ortho-bis-d-Galaktensäure Multirotation, indem sie in wässriger Lösung ein Gleichgewicht aller drei Verbindungen liefern, das den Wert $[\alpha]_D^{20} = -53^\circ$ oder $[\alpha]_D^{20} = -58^\circ$ zeigt¹⁾.

d-Gluconsäure (Bd. II, S. 477; Bd. VIII, S. 250).

Bildung: Entsteht bei der Oxydation der Glucose mit Chloramin-T²⁾. Bei der Oxydation von Glucose mit Quecksilberacetat in Gegenwart von Ammoniak entstehen 50% gluconsaures Ammonium³⁾. Durch Addition von HCN an l-Arabinose und Verseifung des Nitrils entsteht ein Gemisch von Glucon- und l-Mannonsäure⁴⁾. Alle aus Bier bei niedriger Temperatur isolierten Bakterien führten Glucose schnell in Gluconsäure über, während bei höherer Temperatur isolierte Bakterien wirkungslos blieben. Der Unterschied war besonders auffallend bei Kulturen auf Hefeplatten mit 2% Glucose⁵⁾.

Darstellung: Vereinfachte Darstellung⁶⁾: 1 Teil Glucose wird in 5 Teilen Wasser gelöst, mit 1 Teil Brom einige Stunden geschüttelt, 24 Stunden stehen gelassen, im Vakuum bis zur bleibenden Farblosigkeit destilliert, die Halogenmenge bestimmt, mit der berechneten Menge Soda versetzt, dann mit überschüssigem Calciumcarbonat in der Hitze neutralisiert und filtriert. — Aus dem Filtrat scheidet sich der gluconsaure Kalk ab, welcher durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wird. Die Ausbeuten sind bei Aufarbeitung der Mutterlaugen fast quantitativ.

Nachweis: Die Gluconsäure läßt sich in den Körperflüssigkeiten als Phenylhydrazid oder noch besser als Ca-Salz nachweisen, bei Anwesenheit von Zuckersäure ist die Gluconsäure jedoch als Bleisalz abzutrennen. Die Flüssigkeit wird nach der Enteiweißung mit neutralem Bleiacetat gefällt, wobei die unlösliche Bleiverbindung der Zuckersäure sich abscheidet. Im Filtrat fällt man mit basischem Bleiacetat die Gluconsäure. Die Phenylhydrazinverbindung der Gluconsäure enthält man in gleicher Weise wie die der Zuckersäure. Die Ca-Verbindung entsteht, wenn das mit Schwefelwasserstoff zersetzte Blei-Gluconat mit CaCO_3 neutralisiert und stark konzentriert wird⁷⁾.

Physiologische Eigenschaften: Dient nicht als C-Quelle für *Aspergillus niger* bei der Stärkebildung⁸⁾. Gluconsaures K wird durch Hefepräparate gut zersetzt; freie Gluconsäure wirkt schädlich auf getötete Hefe. Zugabe von Methylenblau hat eine beträchtliche Erhöhung der

¹⁾ J. U. Nef, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **403**, 204 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 1493.

²⁾ H. Drysdale Dakin, *Biochem. Journ.* **11**, 79—95 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 799.

³⁾ T. Ingwaldsen u. L. Baumann, *Journ. of Biolog. Chem.* **41**, 147 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 80.

⁴⁾ W. Alberda van Ekenstein u. S. S. Blankasma, *Chem. Weekblad* **11**, 902 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 1265.

⁵⁾ H. J. Waterman, *Chem. Weekblad* **10**, 718—730 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1913**, II, 1605.

⁶⁾ A. Herzfeld u. S. Lénárt, *Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind.* **1919**, 122; *Chem. Centralbl.* **1919**, III, 44.

⁷⁾ Cesare Paderi, *Arch. di Farmacol. sperim.* **20**, 82—96 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1916**, I, 27.

⁸⁾ Friedrich Boas, *Biochem. Zeitschr.* **86**, 110—124 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, I, 848.

ausgeschiedenen Kohlensäure zur Folge. Dies beweist, daß die Zersetzung der Gluconsäure von einer Wasserstoffentwicklung begleitet ist¹⁾. Nach Injektion von nur 1 g erscheint mindestens ein Teil unverändert im Harn. Kohlenhydratsäuren werden im Organismus schwer verbrannt²⁾.

Wird in vitro weder vom Blut noch vom Pankreas zersetzt. Leberbrei zersetzt bei 38° einen Teil. Der Zersetzung liegen Reduktionsvorgänge zugrunde. Dementsprechend sind Oxydationsprodukte nicht nachweisbar, wohl aber eine geringe Zunahme der Glucose. Subcutan oder oral verabreicht bedingt das gluconsaure Na lokale Wirkungen mit Reizeffekten. Ein Teil wird unverändert ausgeschieden, ein Teil retiniert. Zuckersäure und Oxalsäure sind im Harn nicht nachweisbar. Zurückgehaltene Säure wird wahrscheinlich zu Glucose reduziert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Levene³⁾ berechnete die Drehung des α -C-Atoms aus den von Nef für $[\alpha]_D$ der Salze der Säure ermittelten Werten. $[\alpha]_D^{20} = -1,7^\circ$. Geht bei allen Temperaturen zwischen 20 und 100° in ein Gemisch von mono- bzw. polymolekularen Anhydriden über, deren Trennung bisher Nef⁴⁾ nicht gelungen ist.

Derivate: **β -Lacton⁴⁾** $C_6H_{10}O_6$. — Aus freier d-Gluconsäure bzw. aus Äthyl-d-gluconat durch Erhitzen im Vakuum auf 50° bis schließlich 100°. — Dünne Nadeln aus Alkohol. — Schmelzpunkt 150—152°. — Geht in wässriger Lösung rasch in die freie Säure über. $[\alpha]_D^{20} = +61,7^\circ$ (0,8010 g in 19,3220 g Wasser sofort nach dem Auflösen gemessen). — Nach 26 Stunden Minimaldrehung: $[\alpha]_D^{20} = +6,2^\circ$.

Schmelzpunkt 153°. $[\alpha]_D^{20} = +63,4^\circ$ 5).

γ -Lacton⁴⁾ $C_6H_{10}O_6$. Aus d-Gluconsäure oder Äthyl-d-gluconat durch Erhitzen auf —100°. — Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt 133—135°. $[\alpha]_D^{20} = +67,82^\circ$ (0,5036 g in 12,1498 g Wasser). Erleidet in wässriger Lösung sehr langsam Umwandlung in freie Säure.

Schmelzpunkt 134—135°; $[\alpha]_D^{20} = +67,52^\circ$ 5).

Tetraacetyl-d-gluconsäurelacton⁶⁾ wurde durch Acetylierung der über das Calciumsalz gereinigten d-Gluconsäure hergestellt. $[\alpha]_D^{20} = +94,28^\circ$ (0,6667 g in 27,39 g Benzol).

Gluconsaures Kalium⁷⁾ $C_5H_6(OH)_3 \cdot COOK$. Durch Absättigen der wässrigen Lösung der Gluconsäure in der Wärme mit Kalilauge. Eindampfen und Abscheiden mit Alkohol. Weiße, seidenglänzende Nadeln (wasserfrei).

Gluconsaures Natrium⁷⁾ $C_5H_6(OH)_3 \cdot COONa$. Durch Absättigen der Säure mit Natronlauge. $[\alpha]_D^{20} = +11,78^\circ$ (2,08 g in 100 ccm Wasser⁸⁾).

Gluconsaures Ammonium⁷⁾, $C_5H_6(OH)_3COONH_4$. Durch Absättigen der wässrigen Lösung durch Ammoniumcarbonat, zersetzen der Lösung mit Alkohol, wobei es in Blättchen sich abscheidet.

Zinksalz⁹⁾ $Zn(C_6H_{11}O_7)_2 + 2 H_2O$. Nadeln aus konzentrierter wässriger Lösung durch Alkohol.

Cadmiumsalz⁹⁾ $Cd(C_6H_{11}O_7)_2$. Krystallisiert schwierig, dann überwiegend krystallinisch-körnig, darunter nur vereinzelte Säulchen oder Nadelchen. Zeigt bei 110° keinen Wasserverlust.

Gluconsaures Calcium¹⁰⁾ gibt in 1- und 0,1 proz. Lösung positive Farbreaktion mit Orcin. Wasserfreie Krystalle aus Wasser; $[\alpha]_D^{20} = +10,5^\circ$ in Wasser bei $p = 4,0$ 11).

¹⁾ W. Palladin u. E. J. Lowtschinowskaja, Bull. Acad. St. Pétersbourg **1914**, 749—760 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 424.

²⁾ Johannes Biberfeld, Biochem. Zeitschr. **65**, 479—496 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1245.

³⁾ P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **23**, 145—146 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 289.

⁴⁾ J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **403**, 204 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1494.

⁵⁾ Oskar F. Hedenburg, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 345 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 1256.

⁶⁾ C. Paal, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 1583—1597 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 651.

⁷⁾ Fr. Volpert, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1916**, 673—689; Chem. Centralbl. **1916**, II, 895.

⁸⁾ P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biolog. Chem. **26**, 355—365 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 742.

⁹⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 701—721 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1148.

¹⁰⁾ Carl Neuberg u. J. A. Mandel, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1916**, 4—8; Chem. Centralbl. **1916**, I, 439.

¹¹⁾ J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **403**, 204 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1494.

Cinchoninsalz¹⁾. Durchsichtige Tafeln aus 95proz. Alkohol, Schmelzpunkt 189°. — $[\alpha]_D^{20} = +124,6^\circ$ (1,0909 g in 34,9865 g Wasser).

Brucinsalz¹⁾. Krystallwasserhaltige Krusten aus 95proz. Alkohol, Schmelzpunkt 120—125°. — Schmelzpunkt wasserfrei 150—155°. — $[\alpha]_D^{20} = -18,76^\circ$ (in Wasser bei $p = 4,0$). Dargestellt durch Kochen einer wässerigen Lösung von Gluconsäure mit Brucin und Entfernen des überschüssigen Brucins aus der eingedampften Lösung durch Extraktion mit 98proz. Alkohol. Aus 95proz. Alkohol mehrfach umkrystallisiert. Schmelzpunkt 155°, $[\alpha]_D^{20} = -15,95^\circ$ ²⁾.

Chininsalz¹⁾. Nadeln aus absol. Alkohol, Schmelzpunkt 140°; $[\alpha]_D^{20} = -94,6^\circ$ (0,8241 g in 19,8035 g Wasser).

Strychninsalz¹⁾. Krystallwasserhaltige Nadeln aus verdünntem Alkohol. — Zersetzt sich wasserfrei bei 110—130°. — $[\alpha]_D^{20} = -14,38^\circ$ (0,9373 g in 22,5570 g Wasser) in der wasserfreien Substanz.

d-Gluconsäureäthylester¹⁾ $C_6H_{16}O_7$. Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 60—65°. — $[\alpha]_D^{20} = -0,997^\circ$ (0,500 g in 12,0950 g Wasser). Schmelzpunkt 62—63°. — Ganz frisch bereitet völlig inaktiv³⁾.

Pentaacetyl-gluconsäure-äthylester⁴⁾ $C_5H_6(O \cdot C_2H_3O)_5 \cdot COOC_2H_5$. Der Chlorcalcium-äthylester ($6 C_6H_{11}O_7 \cdot C_2H_5 + CaCl_2$), der nach dem Verfahren von Heinz⁵⁾ dargestellt wird, wird mit Acetylchlorid versetzt und 5—6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich, in viel warmem dagegen löslich, aus dem sie in strahligen Krystallbüscheln krystallisiert. Schmelzpunkt 103,5° (unkorr.). Löslich in Alkohol und Äther.

d-Gluconsäureamid. $C_5H_6(OH)_5 \cdot CONH_2$ ⁴⁾. Beim Diazotieren des d-Gluconsäurehydrazids in Essigsäure mit alkoholischem Äthylnitrit bildet sich anscheinend das Amid⁶⁾.

Erhalten durch Einleiten von trockenem NH_3 in die absolute alkoholische Lösung des Säurelactons. Rein erhalten aus Ca-Gluconat. Nadeln aus 90proz. Alkohol; Schmelzpunkt 142—143° unter Zersetzung; leicht löslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol; unlöslich in Äther⁶⁾. Dreimal aus 90proz. Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 143—144°; $[\alpha]_D^{20} = +31,2^\circ$ ⁷⁾.

Aus dem freien Gluconsäureäthylester (aus dem Chlorcalciumester durch Umsetzung mit Silbersulfat, die in einigen Tagen vollständig erfolgt) mit trockenem Ammoniak. Etwas löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol und Äther. Lange Krystalle aus Wasser⁴⁾.

d-Gluconsäuremethyramid⁸⁾ $C_7H_{15}O_6N$. Krystallisiert schwer, Schmelzpunkt 127°. $[\alpha]_D^{12} = +33,8^\circ$ (0,2222 g in 50 ccm Wasser).

d-Gluconsäuremethylanilid⁸⁾, konnte nicht erhalten werden.

d-Gluconsäure-m-toluidid⁸⁾ $C_{13}H_{19}O_6N$. Krystalle aus Alkohol, Schmelzpunkt 158°. $[\alpha]_D^{12} = +48,7^\circ$ (0,2352 g in 50 ccm Wasser).

d-Gluconsäurebenzylamid⁸⁾ $C_{13}H_{19}O_6N$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt 163°. $[\alpha]_D^{12} = +16,1^\circ$ (0,3102 g in 50 ccm Wasser).

d-Gluconsäure- ω -phenyläthylamid⁸⁾ $C_{14}H_{21}O_6N$. Krystalle aus Alkohol, Schmelzpunkt 151°, Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol; $[\alpha]_D^{12} = +11,1^\circ$ (0,1870 g in 50 ccm Wasser).

d-Gluconsäure- α -naphthylamid⁸⁾ $C_{16}H_{19}O_6N$. Schmelzpunkt 178°; $[\alpha]_D^{20} = +37,9^\circ$ (0,1484 g in 25 ccm Wasser).

d-Gluconsäure- β -naphthylamid⁸⁾ $C_{16}H_{19}O_6N$. Krystalle aus Alkohol, Schmelzpunkt 190°. Sehr wenig löslich in heißem Alkohol und kaltem Wasser.

¹⁾ J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **403**, 204 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1494.

²⁾ P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biolog. Chem. **26**, 355—365 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 742.

³⁾ Oskar F. Hedenburg, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 345 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 1256.

⁴⁾ Fr. Volpert, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1916**, 673—689; Chem. Centralbl. **1916**, II, 895.

⁵⁾ Vgl. Hlasiwetz u. Habermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 127 [1870].

⁶⁾ R. A. Weerman, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**, 15—61 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 612.

⁷⁾ C. S. Hudson u. Shigoru Komatsu, Journ. of Amer. Chem. Soc. **41**, 1141 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 778.

⁸⁾ W. E. van Wijk, Rec. trav. chim. Pays-Bas **40**, 221—246 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1406—1407.

d-Gluconsäureanilid¹⁾. Durch Erhitzen des Lactons mit Anilin bei 140°. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 171°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{11} = +50,6$ in Wasser.

d-Gluconsäure-p-tolidid¹⁾ $C_{13}H_{19}O_6N$. Durch Erhitzen des Lactons mit Toluidin bei 120°. Farblose Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt 181°; $[\alpha]_D^{14} = +50,9$ in Wasser.

d-Gluconsäurehydrazid¹⁾ $C_6H_{14}O_6N_2$. Tafeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 142°; $[\alpha]_D^{12} = +30,4$ (in Wasser); $[\alpha]_D^{14} = +20,9$ in Pyridin.

Erhalten durch Zersetzung von Ca-Gluconat mit Oxalsäure. Nach Verdampfen des Filtrats wird in siedendem Alkohol gelöst und mit Hydrazinhydrat erwärmt. Krystalle aus verdünntem Alkohol; Schmelzpunkt 142—144° (unscharf); bei 175° beginnt starke Gasentwicklung. Wahrscheinlich bildet sich beim Erhitzen das Digluconsäurehydrazid; sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Essigsäure; unlöslich in Alkohol; $[\alpha]_D^{16} = +30,6^{(2)}$.

Di-d-gluconsäurehydrazid²⁾ $C_{12}H_{24}O_{12}N_2$ entsteht beim Diazotieren von obiger Verbindung mit $NaNO_2$ in Essigsäure. Krystalle mit (1 Mol. H_2O) aus Wasser; Schmelzpunkt 178—179° unter Gasentwicklung; die krystallwasserfreie Verbindung schmilzt bei 179—180°; leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol; $[\alpha]_D^{19}$ in wässriger Lösung = +66,4°. Ein identisches Produkt entsteht durch Zugabe von Jodtinktur zur wässrigen Lösung des d-Gluconsäurehydrazids.

Benzalhydrazid der d-Gluconsäure²⁾ $C_{13}H_{18}O_6N_2 = C_5H_{11}O_5CO \cdot NH \cdot N = CHC_6H_5$, aus der wässrigen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd. Schmelzpunkt 157—158°; wenig löslich in Alkohol; leicht in heißem Wasser unter Verlust von Benzaldehyd. Schmelzpunkt 157°. Leicht löslich in heißem Wasser unter geringer Zersetzung; $[\alpha]_D^{17} = +46,6$ (in Pyridin³⁾).

d-Gluconsäure-p-methoxybenzalhydrazid³⁾ $C_{14}H_{20}O_7N_2$. Blättchen. Schmelzpunkt 185° (Zersetzung); $[\alpha]_D^{15} = +54$ in Pyridin.

d-Gluconsäurephenylhydrazid⁴⁾. Schwer löslich in heißem Alkohol. Schmelzpunkt 200°. $[\alpha]_D^{20} = +12$ in Wasser, bei $p = 2,0$.

d-Gluconsäure-m-tolyldiazid³⁾ $C_{13}H_{20}O_6N_2$. Nadeln aus heißem Wasser. Schmelzpunkt 185° (Zersetzung); Löslichkeit in Wasser $< 1,75$; $[\alpha]_D^{16} = +4,5$; $[\alpha]_D^{14} = +2,7$ (in Pyridin).

d-Gluconsäure-o-tolyldiazid³⁾ $C_{13}H_{20}O_6N_2$. Nadeln aus heißem Wasser. Schmelzpunkt 218° (Zersetzung); Löslichkeit in Wasser (1 : 500); $[\alpha]_D^{22} = +13,7$ °; $[\alpha]_D^{17} = +5,1$ (in Pyridin).

d-Gluconsäure-p-tolyldiazid³⁾ $C_{13}H_{20}O_6N_2$. Nadeln aus heißem Wasser. Schmelzpunkt 204°. Löslichkeit in Wasser $< 1 : 100$; $[\alpha]_D^{15} = +5,0$ °; $[\alpha]_D^{14} = +2,0$ (in Pyridin).

d-Gluconsäure-p-bromphenylhydrazid³⁾ $C_{12}H_{17}O_6N_2Br$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 203° (Zersetzung). Löst sich in mehr als 150 Teilen kaltem Wasser; $[\alpha]_D^{20} = +3,6$ °; $[\alpha]_D^{15} = -15,3$ in Pyridin.

Dimethylgluconsäure. Wird in Form des Na-Salzes von Kaninchen gut vertragen. Im Harn fand sich kein CH_2O , sondern die unveränderte Säure, die danach im Organismus von großer Beständigkeit ist, im Gegensatz zur Anhydromethylglucitronensäure, die leicht hydrolytisch unter Abgabe von Formaldehyd gespalten wird⁵⁾.

Monomethylgluconsäure-lacton⁶⁾ $C_7H_{12}O_6$, aus ζ -Monomethylglucose in 7proz. Lösung in Salpetersäure ($D = 1,17$) bei 75—80° (in 4 Stunden, amorph).

Tetramethylgluconsäurelacton⁷⁾ $C_{10}H_{18}O_6$. — Aus 2 g Tetramethyl- γ -glucose in 200 ccm Wasser, 16 ccm 2 normal-Natronlauge und 56 ccm wässriger Kaliumpermanganatlösung (1 ccm = 0,01576 g $KMnO_4$). Sirup; Brechungsvermögen $n_D = 1,4519$; $[\alpha]_D = +59,4$ ° ($c = 1$).

¹⁾ Th. W. J. van Marle, Rec. trav. chim. Pays-Bas **39**, 549 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 524.

²⁾ R. A. Weerman, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**, 52—66 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 600.

³⁾ Th. W. J. van Marle, Rec. trav. chim. Pays-Bas **39**, 549 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 524.

⁴⁾ J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **403**, 204 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1494.

⁵⁾ Cesare Paderi, Archiv di Farmacol. sperim. **23**, 353—370 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 239.

⁶⁾ James Colquhoun Irvine u. Thomas Percival Hogg, Journ. Chem. Soc. London **105**, 1386—1396 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 467.

⁷⁾ James Colquhoun Irvine, Alexander Walker Fyfe u. Thomas Percival Hogg, Journ. Chem. Soc. **107**, 524—541 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 267.

in Alkohol); $[\alpha]_D = +59 \rightarrow +46^\circ$ in wässrigem Alkohol während 4 Stunden. — Als Nebenprodukt entsteht ein neutraler Stoff, der kalte alkalische Permanganatlösung, aber nicht siedende Fehlingsche Lösung reduziert, vielleicht ein Tetramethylpentit.

l-Gulonsäure (Bd. II, S. 481).

Darstellung: Sie geschieht durch die Cyanhydrinsynthese. Dabei kann man die übliche Verseifung des Nitrils durch Kochen mit Baryt vermeiden und die Verseifung mit einem kleinen Überschuß von Schwefelsäure durchführen. Das entstehende Ammoniumsulfat stört die Krystallisation des Lactons nicht.

150 g Xylose werden in 300 ccm Wasser gelöst und mit 30 g Cyanwasserstoffsäure und einigen Tropfen Ammoniak versetzt. Die Reaktion setzt sofort ein und ist nach 6 Stunden zu Ende geführt. Nun wird ein wenig mehr als 1 Äquivalent Schwefelsäure, mit wenig Wasser verdünnt, zugesetzt und die Lösung eingeeengt. Die Krystallisation erfolgt schnell und ausgiebig. Das abgesaugte Rohprodukt wird aus heißem Wasser oder aus 60 proz. Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 55—60% der Xylose¹⁾.

Derivate: l-Gulonsäure- γ -lacton²⁾. Krystalle, schwer löslich in siedendem Alkohol, Schmelzpunkt 182—185°; $[\alpha]_D^{20} = -57,1^\circ$ (1,0372 g in 24,8768 g Wasser).

Natriumsalz²⁾. $[\alpha]_D^{20} = +11,51^\circ$ in 4 proz. wässriger Lösung.

Brucinsalz²⁾. Flache Nadeln aus verdünntem Alkohol; Schmelzpunkt 162—164°; $[\alpha]_D^{20} = -18,67^\circ$ (0,9775 g in 23,6270 g Wasser).

Chininsalz²⁾. Weiße Nadeln oder Krusten aus absol. Alkohol; Schmelzpunkt 155°; $[\alpha]_D^{20} = +94,4^\circ$ (0,8139 g in 19,5737 g Wasser).

Strychninsalz²⁾. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Zersetzt sich bei 120—125°; $[\alpha]_D^{20} = -17,24^\circ$ (0,9196 g in 21,9792 g Wasser).

Cinchoninsalz²⁾. Gummartige, leicht lösliche Masse. Leicht löslich in Alkohol.

Phenylhydrazid²⁾. Dünne Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt 147°; $[\alpha]_D^{20} = +13,74^\circ$ (0,4225 g in 10,0565 g Wasser).

l-Gulonsäureamid³⁾ $C_6H_{13}O_6N$ Krystalle aus verdünntem Alkohol; Schmelzpunkt 122 bis 123° unter Zersetzung; schwer löslich in Alkohol, etwas besser in CH_3OH , leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{16} = +16,1^\circ$, nach 2 Tagen $+13,9^\circ$ konstant. In der wässrigen Lösung findet wohl eine Verseifung statt.

l-Gulonsäurehydrazid⁴⁾. Nicht krystallisierend; $[\alpha]_D^{12} = +7,3$ in Wasser.

l-Gulonsäurebenzalhydrazid⁴⁾ $C_{13}H_{18}O_6N_2$. Blättchen aus Wasser; Schmelzpunkt 173°; zersetzt sich bei 183°; $[\alpha]_D^{17} = -11,2^\circ$ in Pyridin.

l-Gulonsäure-p-methoxybenzalhydrazid⁴⁾ $C_{14}H_{20}O_7N_2$. Blättchen; Schmelzpunkt 176—177° (Zersetzung); $[\alpha]_D^{14} = -2,9$ in Pyridin.

l-Gulonsäure-p-tolylhydrazid⁴⁾ $C_{13}H_{20}O_6N_2$. Nicht rein erhalten. Schmelzpunkt 135° (Zersetzung).

l-Gulonsäure-p-bromphenylhydrazid⁴⁾ $C_{12}H_{17}O_6N_2Br$. Nadeln aus Alkohol-Äther. Schmelzpunkt 153°. Nicht rein erhalten.

d-Gulonsäure (Bd. II, S. 481).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Levene⁵⁾ berechnete die Drehung des α -C-Atoms aus den von Nef für $[\alpha]_D$ der Salze der Säure ermittelten Werte.

Derivate: Natrium-Salz der d-Gulonsäure⁶⁾. Besitzt $[\alpha]_D^{20} = +12,68^\circ$ (0,938 g in 10 ccm Wasser gelöst).

d-Gulonsaures Brucin⁶⁾. Schmelzpunkt 162—164°, $[\alpha]_D^{20} = -19,59^\circ$.

¹⁾ F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **36**, 347—349 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 713.

²⁾ J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **403**, 204 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1494.

³⁾ R. A. Weerman, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**, 16—51 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 612.

⁴⁾ Th. W. J. van Marle, Rec. trav. chim. Pays-Bas **39**, 549 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 524.

⁵⁾ P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **23**, 145—146 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 289.

⁶⁾ P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biolog. Chem. **26**, 355—365 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 742.

d-Gulonsäureamid¹⁾. Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 122—123°; $[\alpha]_D^{20} = +15,2^\circ$.

d-Idonsäure (Bd. II, S. 482).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Levene²⁾ berechnete die Drehung des α -C-Atoms aus der von Nef für $[\alpha]_D$ der Salze der Säure ermittelten Werten.

l-Idonsäure (Bd. II, S. 483).

Derivate: l-Idonsaures Natrium³⁾. $[\alpha]_D^{30} = -2,52^\circ$.

l-Idonsaures Brucin³⁾. Schmelzpunkt 188°; $[\alpha]_D^{30} = -25,79^\circ$.

Chininsalz⁴⁾. Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 188°; $[\alpha]_D^{30} = -103,1^\circ$ (0,8672 g in 20,8078 g Wasser).

Strychninsalz⁴⁾. Nadeln aus verdünntem Alkohol. — Zersetzt sich bei 120—125°; $[\alpha]_D^{30} = -26^\circ$ (0,8450 g in 20,2345 g Wasser).

Phenylhydrazid⁴⁾. Weiße Krystallmasse, Schmelzpunkt 100—110°. — Läßt sich nicht umkrystallisieren; $[\alpha]_D^{30} = -12,42^\circ$ (0,4950 g in 23,4839 g Wasser).

l-Idonsäure-p-tolylhydrazid⁵⁾ $C_{13}H_{20}O_6N_2$. Nicht rein erhalten. Schmelzpunkt etwa 125°.

l-Idonsäurehydrazid⁵⁾. Sirup: $[\alpha]_D^5 = -21,8$ in Wasser.

l-Idonsäurebenzalhydrazid⁵⁾ $C_{13}H_{18}O_6N_2$. Krystalle. Schmelzpunkt 153°.

d-Mannonsäure (Bd. II, S. 483; Bd. VIII, S. 251).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die freie d-Mannonsäure ist ein Sirup, leicht löslich in kaltem Alkohol, $[\alpha]_D^{30} = -1,0^\circ$ geht bei 20° fast nur in das normale β -Lacton, bei 100° fast nur und bei Zusatz von Salzsäure vollständig in das γ -Lacton über. Beim Stehen der wässrigen Lösung bildet sich derselbe Gleichgewichtszustand wie beim β -Lacton⁶⁾.

Levene²⁾ berechnete die Drehung des α -l-Atoms aus den von Nef für $[\alpha]_D$ der Salze der Säure ermittelten Werten.

Derivate: d-Mannonsäurelacton⁷⁾ gibt in 1- und 0,1proz. Lösung positive Farbenreaktion mit Orcin.

d-Mannonsäure- β -lacton $C_6H_{10}O_6$. Schmelzpunkt 161—162°; $[\alpha]_D^{30} = +111,85^{(8)}$. Durch Eindampfen einer wässrigen Mannonsäurelösung im Vakuum bei niedriger Temperatur. — Stark lichtbrechende, octaederähnliche Krystalle aus Alkohol, Schmelzpunkt 156°. $[\alpha]_D^{30} = +111,1^\circ$ (0,6015 g in 14,3735 g Wasser sofort nach dem Lösen gemessen). — Geht in wässriger Lösung ziemlich schnell in ein Gleichgewicht von 25% Lacton und 75% freier Säure über und zeigt dann $[\alpha]_D^{30} = +28,08^\circ$. Gleichzeitig findet eine langsame, nicht umkehrbare Umwandlung in γ -Lacton statt⁶⁾.

d-Mannonsäure- γ -Lacton. Beim Eindampfen einer wässrigen Mannonsäurelösung unter Zusatz von Salzsäure. Glänzende Prismen aus absol. Alkohol, Schmelzpunkt 151°. $[\alpha]_D^{30} = +51,8^\circ$ in 4proz. wässriger Lösung. — Die wässrige Lösung verändert sich bei 20° nicht. Beim Kochen findet teilweiser Übergang in β -Lacton statt⁶⁾.

Natriumsalz der d-Mannonsäure³⁾. (Lösung des Lactons in der berechneten Menge Natronlauge) besitzt $[\alpha]_D^{30} = -8,82^\circ$.

¹⁾ C. S. Hudson u. Shigoru Komatsu, Journ. of Amer. Chem. Soc. **41**, 1141 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 778.

²⁾ P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **23**, 145—146 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 289.

³⁾ P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biolog. Chem. **26**, 355—365 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 742.

⁴⁾ J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **403**, 204 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1493.

⁵⁾ Th. W. J. van Marle, Rec. trav. chim. Pays-Bas **39**, 549 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 524.

⁶⁾ J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **403**, 204 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1494.

⁷⁾ Carl Neuberg u. J. A. Mandel, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1916**, 4—8; Chem. Centralbl. **1916**, I, 439.

⁸⁾ Oskar F. Hedenburg, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 345 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 1256.

Calciumsalz der d-Mannonsäure¹⁾. Nadeln. Hat nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ wasserfrei = $-7,52^\circ$ (0,9458 g = 0,8726 g wasserfreies Salz in 22,8029 g Wasser).

Brucinsalz. Nadeln aus Wasser oder verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 212° , schwerlöslich in siedendem Alkohol. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -26,73^\circ$ (0,9124 g in 22,3512 g Wasser)¹⁾. Aus dem Lacton beim Kochen mit Brucin in wässriger Lösung. Aus 95proz. Alkohol umkrystallisiert, Schmelzpunkt 212° ; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -25,70^\circ$ ²⁾.

Chininsalz¹⁾. Nadeln aus Alkohol. Leicht löslich in kaltem Wasser. Schmelzpunkt 165° ; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -102^\circ$ (1,3902 g in 33,2377 g Wasser).

d-Mannonsäureäthylester. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_7$. — Aus dem β -Lacton mit 1proz. alkoholischer Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur. — Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 164° ¹⁾. Schmelzpunkt 160 — 161° ³⁾. Leicht löslich in kaltem Wasser. Optisch inaktiv. Die wässrige Lösung erleidet bei längerem Stehen Verseifung zu freier Säure, β - und γ -Lacton.

d-Mannonsäureamid. Krystalle aus wässrigem Alkohol. Schmelzpunkt 172 — 173° ; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -17,3^\circ$ ⁴⁾. Krystalle aus Wasser + Alkohol, Schmelzpunkt 176° ; $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = -17,2^\circ$ (0,2548 g in 50 ccm Wasser)⁵⁾.

d-Mannonsäuremethylanilid⁵⁾ $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$. Nadeln, Schmelzpunkt 165 — 166° . Löslich in heißem, unlöslich in kaltem Alkohol. $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = -18,1^\circ$ (0,2074 g in 50 ccm Wasser).

d-Mannonsäureanilid⁵⁾. Schmelzpunkt 176° ; $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = -16,9^\circ$ (0,2224 g in 50 ccm Wasser).

d-Mannonsäure-o-toluidid⁵⁾, konnte nicht erhalten werden.

d-Mannonsäure-m-toluidid⁵⁾ $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$, Schmelzpunkt 142° . Wird durch Wasser rasch verseift.

d-Mannonsäure-p-toluidid⁵⁾ $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$. Krystalle aus Alkohol, Schmelzpunkt 179° ; $[\alpha]_{\text{D}}^{10} = -18,1^\circ$ (0,1731 g in 50 ccm Wasser).

d-Mannonsäurebenzylamid⁵⁾ $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$. Krystalle aus Alkohol, Schmelzpunkt 164° ; $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = -9,1^\circ$ (0,2736 g in 50 ccm Wasser).

d-Mannonsäure- ω -phenyläthylamid⁵⁾ $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}$. Krystalle aus Alkohol, Schmelzpunkt 166° . $[\alpha]_{\text{D}}^{11} = -7,5^\circ$ (0,1392 g in 50 ccm Wasser).

d-Mannonsäurehydrazid⁶⁾ $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$. Blättchen aus 70proz. Alkohol. Schmelzpunkt 161° (Zersetzung); $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -2,7$ (-3°) (in Wasser); $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = -38,8^\circ$ (in Pyridin).

d-Mannonsäurebenzaldehydhydrazid⁶⁾ $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$; Schmelzpunkt 194° (Zersetzung). Schwer löslich in Wasser; $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = -8,0$ (in Pyridin).

d-Mannonsäure-methoxybenzaldehydhydrazid⁶⁾ $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_2$; Schmelzpunkt 191° (Zersetzung); $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -18,8$ in Pyridin.

d-Mannonsäurephenylhydrazid¹⁾. Schwer löslich in kaltem Wasser, daher $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ nicht bestimmbar. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -8,1^\circ$ in etwa 2,8proz. wässriger Lösung⁷⁾.

d-Mannonsäure-o-tolylhydrazid⁷⁾ $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$. Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt 208° (Zersetzung); Löslichkeit in Wasser $< 1 : 350$; $[\alpha]_{\text{D}}^{11} = -8,70$; $[\alpha]_{\text{D}}^{11} = -28,6^\circ$ in Pyridin.

d-Mannonsäure-m-tolylhydrazid⁷⁾ $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$. Krystalle aus Wasser. Schmelzpunkt 214° (Zersetzung). Löslichkeit in Wasser $< 1 : 350$; $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -12,5^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = -24,7^\circ$ (in Pyridin).

d-Mannonsäure-p-tolylhydrazid⁷⁾ $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$. Tafeln aus heißem Wasser. Schmelzpunkt 208° (Zersetzung). Löslichkeit in kaltem Wasser $< 1 : 375$; $[\alpha]_{\text{D}}^{16} = -10,9$. $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = -24,8$ in Pyridin.

d-Mannonsäure-p-bromphenylhydrazid⁷⁾ $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}$. Krystalle aus heißem Wasser. Schmelzpunkt 225° (Zersetzung); Löslichkeit in kaltem Wasser $< 1 : 1000$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 7,30$; $[\alpha]_{\text{D}}^{10} = -24,9$ in Pyridin.

¹⁾ J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **403**, 204 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1494.

²⁾ P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biolog. Chem. **26**, 355—365 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 742.

³⁾ Oskar F. Hedenburg, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 345 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 1256.

⁴⁾ C. S. Hudson u. Shigoru Komatsu, Journ. of Amer. Chem. Soc. **41**, 1141 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 778.

⁵⁾ W. E. van Wijk, Rec. trav. chim. Pays-Bas **40**, 221—246 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1406.

⁶⁾ Th. W. J. van Marle, Rec. trav. chim. Pays-Bas **39**, 549 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 524.

⁷⁾ C. S. Hudson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 462 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 184.

Dimethylmannonsäurelacton¹⁾ $C_8H_{14}O_6$, aus 9 g ε -, ζ -Dimethylmannit und 60 ccm Salpetersäure ($D = 1,184$) bei 75° in 270 Minuten, man dampft ein und trocknet bei 70° im Vakuum. Nadeln aus Äther. Schmelzpunkt 112—114°; $[\alpha]_D^{20} = +22,36^\circ \rightarrow +16,22^\circ$ in wässrigem Methylalkohol unter Bildung der Säure in 6 Tagen.

β -, γ -, ε -, ζ -**Tetramethyl-mannonsäure-lacton**¹⁾ $C_{10}H_{18}O_6$. Aus Tetramethylmannose und Bromwasser, farbloser Sirup. Schmelzpunkt bei 11 mm 174°; $[\alpha]_D^{20} = +78,8^\circ \rightarrow +38,5^\circ$ ($c = 1,384$ in 60proz. Methylalkohol) unter Bildung der Säure in 10 Tagen.

γ -, δ -, ε -, ζ -**Tetramethylmannonsäure**²⁾ $C_{10}H_{20}O_7$. Aus Tetramethylmannit in 16proz. Lösung in Salpetersäure ($D = 1,184$) bei 65° bis zum Maximum der Linksdrehung. Farblose Flüssigkeit, Siedepunkt bei 12 mm 180—182°; $[\alpha]_D^{20} = +10,1^\circ$ (in wässrigem Methylalkohol). Calciumsalz: $Ca(C_{10}H_{18}O_7)_2$.

Pentamethyl-d-mannonsäure³⁾ $C_{11}H_{22}O_7$, aus Pentamethylmannit in 12proz. Lösung in Salpetersäure ($D = 1,184$) bei 75° in 165 Minuten (Drehungsmaximum). Farbloser Sirup, Siedepunkt bei 0,18 mm 110°. Löslich in Alkohol, Wasser und Äther. $n_D = 1,4409$; $[\alpha]_D^{20} = +13,3^\circ$ (in Alkohol).

l-Mannonsäure (Bd. II, S. 484).

Bildung: Die Addition von HCN an l-Arabinose und Verseifung des Nitrils gibt ein Gemisch von l-Mannonsäure und l-Gluconsäure⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: l-Mannonsäure geht bei der Oxydation mit Salpetersäure bei Zimmertemperatur in l-Mannozuckersäure über⁵⁾.

Derivate: l-Mannonsäureamid⁶⁾. In die methylalkoholische Lösung des Säurelactons wird NH_3 eingeleitet. Nadeln aus stark verdünntem Alkohol, Schmelzpunkt 171—172° unter Zersetzung; schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in kaltem, leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D^{13} = +29,9^\circ$; liefert mit Hypochloritlösung l-Arabinose.

l-Mannonsäurehydrazid⁷⁾ $C_6H_{14}O_6N_2$. Erhalten durch Kochen von Mannonsäurelacton in Methylalkohol mit Hydrazinhydrat. Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 161—162° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{15} = +4,4^\circ$.

Benzalhydrazid der l-Mannonsäure: Krystalle aus Wasser; Schmelzpunkt 194—195° unter Zersetzung.

d-Talonsäure (Bd. II, S. 485).

Derivate: d-Talonsaures Brucin⁸⁾, Schmelzpunkt 132°, $[\alpha]_D^{20} = -26,15^\circ$.

d-Altronsäure (Bd. VIII, S. 251).

Derivate: d-Altronsaures Natrium⁸⁾, $[\alpha]_D^{20} = -4,05^\circ$ (0,778 g in 10 ccm Lösung). d-Altronsaures Brucin⁸⁾, Schmelzpunkt 158°; $[\alpha]_D^{20} = -23,82^\circ$.

d-Allonsäure (Bd. VIII, S. 252).

Derivate: d-Allonsaures Natrium⁸⁾, $[\alpha]_D^{20} = +4,30^\circ$ (0,501 g in 5 ccm Lösung). d-Allonsaures Brucin⁸⁾, Schmelzpunkt 160° $[\alpha]_D^{20} = -21,28^\circ$.

¹⁾ James Colquhoun Irvine u. Bina Mary Paterson, Journ. Chem. Soc. London **105**, 898—910 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 204.

²⁾ James Colquhoun Irvine u. Bina Mary Paterson, Journ. Chem. Soc. London **105**, 898—915 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 205.

³⁾ James Colquhoun Irvine u. Bina Mary Paterson, Journ. Chem. Soc. London **105**, 915—923 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 204.

⁴⁾ W. Alberda van Ekenstein u. J. J. Blanksma, Chem. Weekblad **11**, 902 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1265.

⁵⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 456—472 [1921]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 1019.

⁶⁾ R. A. Weerman, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**, 15 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 612.

⁷⁾ R. A. Weerman, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**, 52—66 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 600.

⁸⁾ P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biolog. Chem. **26**, 355—365 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 742.

Chitonsäure.¹⁾

Mol.-Gewicht: 196.

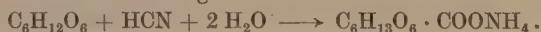
Zusammensetzung: 36,73% C; 6,12% H; 57,15% O.

**Darstellung:** Durch Oxydation der Chitose mit Brom.**Derivate:** Chitonsaures Calcium²⁾ $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +33,65^\circ$.**Chitonsaures Brucin**²⁾, Schmelzpunkt 222° ; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -8,47^\circ$.Säuren der C₇-Reihe.

Fructoseheptonsäure (Lävulose-carbonsäure) (Bd. II, S. 488).

Bildung³⁾: Bei der Einwirkung von KCN und Ba(CN)₂-Lösungen auf Fructose. Die Säure ist aber nicht krystallinisch erhalten worden.

Galaktosecarbonsäuren.

Bildung³⁾: Aus Galaktose mit KCN und Ba(CN)₂-Lösungen. α -d-Galaheptonsäure (Bd. II, S. 488).**Derivate:** α -d-Galaheptonsäureamid⁴⁾. Krystalle aus Alkohol. — Schmelzpunkt 206° ; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +14,3^\circ$. α -d-Galaheptonsäurephenylhydrazid⁵⁾, $[\alpha]_{80}^{\text{D}} = +8,7^\circ$ in etwa 1,2proz. wässriger Lösung. β -d-Galaheptonsäure (Bd. II, S. 489).**Derivate:** β -d-Galaheptonsäureamid⁴⁾. Krystalle aus verdünntem Alkohol, Schmelzpunkt 158° ; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -30,2^\circ$. α -d-Glucoheptonsäure (Bd. II, S. 490; Bd. VIII, S. 253).**Bildung:** Die durch die Gleichungwiedergegebene Reaktion erfordert zu ihrer Einleitung Alkali. — Die Reaktion geht schon bei 0° in Sinne obiger Gleichung⁶⁾.Versetzt man eine Traubenzuckerlösung mit Cyankalium, so tritt nach kurzer Zeit Ammoniakgeruch auf, die Lösung färbt sich gelblich und ihre optische Aktivität geht binnen Tagesfrist auf den zehnten bis zwanzigsten Teil des Anfangswertes zurück, um schließlich nahezu vollkommen zu verschwinden. — Der unter Ammoniakentwicklung sich abspielende Vorgang zwischen Glucose und Cyankalium findet seine Erklärung darin, daß die Reaktionskomponenten sich zur Kaliumverbindung des Glucoheptonsäurenitrils addieren. — Diese wird hydrolytisch gespalten, das Nitril zum Ammonsalz der Glucoheptonsäure verseift und unter Ammoniakentbindung in glucoheptonsaures Kalium verwandelt⁷⁾.¹⁾ E. Fischer u. Ferd. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 138 [1894].²⁾ P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biol. Chem. **26**, 355—365 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 742.³⁾ E. Rupp u. A. Hölzle, Archiv d. Pharmazie **251**, 553 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 526; Archiv d. Pharmazie **253**, 404—415 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 328.⁴⁾ C. S. Hudson u. Shigoru Komatsu, Journ. of Amer. Chem. Soc. **41**, 1141 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 788.⁵⁾ C. S. Hudson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 462 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 184.⁶⁾ J. Bougault u. J. Perrier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **170**, 1186 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 184.⁷⁾ E. Rupp u. A. Hölzle, Archiv d. Pharmazie **251**, 553 [1913].

Beispiel: 30 g krystallisierte Glucose werden warm in 30 ccm Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit 10 g reinstem Cyankalium versetzt. — Die alsbald Ammoniak entwickelnde Lösung wird in flacher Schale über Schwefelsäure 8 Tage lang in einem geräumigen Exsiccator belassen und letzterer häufig evakuiert. — Die ursprünglich farblose Lösung wurde schließlich honigbraun. — Zur Isolierung der Glucoheptonsäure bzw. deren Anhydrid wird die honigdicke Lösung des Kaliumsalzes mit wenig Wasser auf Sirupkonsistenz verdünnt, mit Schwefelsäure schwach angesäuert und zur Fällung des Kaliumsulfates mit dem doppelten Volumen Alkohol einen Tag stehengelassen. — Die weitere Verarbeitung des Filtrates geschieht nach der bekannten Methode von Kiliani¹⁾ bzw. E. Fischer²⁾ nach dem Abtreiben des Alkohols³⁾.

Die Ausbringung des reinen Produktes gestaltet sich besonders einfach bei der Verwendung von Bariumcyanid.

Beispiel: 60 g Glucose werden mit 35 g reinem Bariumcyanid in 60 g Wasser gelöst. Nach achttägigem Stehen im Vakuumexsiccator wird mit Wasser verdünnt und das Barium durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. — Das Filtrat wird bis zur Extraktstärke eingengt und mit Glucoheptonsäurelacton geimpft. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert³⁾.

Physiologische Eigenschaften: Hediosit (α -Glucoheptonsäurelacton). Wird nach oraler Zufuhr bis zu 25—50%, bei intravenöser Zufuhr nahezu bis 100% von Rekonvaleszenten und Diabetikern unverändert wieder ausgeschieden⁴⁾.

Derivate: Bariumsalz der Säure⁵⁾ $C_7H_{14}O_6Ba$.

α -d-Glucoheptonsäureamid⁶⁾. Krystalle aus Alkohol, Schmelzpunkt 134,5°; $[\alpha]_D^{20} = +10,6^\circ$.

α -d-Glucoheptonsäurephenylhydrazid⁷⁾; $[\alpha]_D^{20} = +9,3^\circ$ in etwa 3,5proz. wässriger Lösung.

Mannosecarbonsäuren.

Bildung⁵⁾: Bei der Einwirkung von KCN- und $Ba(CN)_2$ -Lösungen auf Mannose.

α -d-Mannoheptonsäure⁸⁾ (Bd. II, S. 491).

Darstellung: Man unterwirft d-Mannose in wässriger Lösung bei 35—40° der Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure und Ammoniak und verseift das Produkt durch Kochen mit Barytwasser. Ausbeute 60—80%.

Derivate: Phenylhydrazid $C_{13}H_{20}O_7N_2$. Farblose Nadeln aus 70proz. Alkohol. Schmelzpunkt 190°. — Löslich in etwa 12 Teilen kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther. — $[\alpha]_D^{27} = -25,8^\circ$ in Wasser. — Durch Erhitzen mit Pyridin wird in die β -Säure übergeführt. $[\alpha]_D^{20} = +21^\circ$ in etwa 3,3proz. wässriger Lösung⁷⁾.

α -d-Mannoheptonsäureamid⁹⁾. 10 g reines krystallinisches α -d-Mannoheptonsäurelacton werden in 100 ccm 50proz. Alkohol gelöst und unter Eiskühlung mit Ammoniak gesättigt. Der erhaltene Niederschlag wird mit kaltem 50proz. Alkohol gewaschen und zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt 193—194°; $[\alpha]_D^{20} = +28,0^\circ$.

¹⁾ Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 768 [1886].

²⁾ E. Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **270**, 71 [1892].

³⁾ E. Rupp u. A. Hölzle, Archiv d. Pharmazie **251**, 553 [1913].

⁴⁾ Rudolf Lenel, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. **77**, 335—345 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1464.

⁵⁾ E. Rupp u. A. Hölzle, Archiv d. Pharmazie **251**, 553 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 526; Archiv d. Pharmazie **253**, 404—415 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 328.

⁶⁾ C. S. Hudson u. Shigoru Komatsu, Journ. of Amer. Chem. Soc. **41**, 1141 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 788. — C. S. Hudson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, 813—817 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 528.

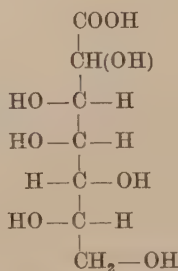
⁷⁾ C. S. Hudson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 462 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 184.

⁸⁾ George Peirce, Journ. of Biolog. Chem. **23**, 327 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 289.

⁹⁾ C. S. Hudson u. K. P. Monroe, Journ. of Amer. Chem. Soc. **41**, 1140 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 779.

α -d-Guloheptonsäure.¹⁾

Mol.-Gewicht: 226,1.

Zusammensetzung: $C_7H_{14}O_8$.

Darstellung: Durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf d-Gulose und Trennung der gebildeten Heptonsäuren durch die Bariumsalze.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloser Sirup.

Derivate: Bariumsalz, große, farblose, meist rosettenförmig gruppierte Tafeln. — Löslich in etwa 20 Teilen heißem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser.

Phenylhydrazid. Lange, farblose Nadeln aus 75proz. Alkohol. Schmelzpunkt 191—192°; $[\alpha]_D^{20} = -15,38^\circ$ (2,0656 g in 25 ccm Wasser).

 β -d-Guloheptonsäure.¹⁾

Entsteht gleichzeitig mit der α -Verbindung. Bildet ein leicht lösliches Bariumsalz.

Säuren der C_{12} -Reihe.**Maltobionsäure²⁾ (Bd. II, S. 497; Bd. VIII, S. 257).**

Darstellung: Aus Maltose in wässriger Lösung durch Brom, in Gegenwart von Bleicarbonat. Nach vollendeter Reaktion wird das überschüssige Brom aus dem Filtrat durch einen Luftstrom, das gebundene durch Silbercarbonat entfernt. Silber und Blei durch Schwefelwasserstoff, dieser durch Destillation im Vakuum. Dann wird das Calciumsalz dargestellt und nach Reinigung mit Wasser zerlegt.

Eigenschaften: Maltobionsäure besteht in wässriger Lösung praktisch ganz als freie Säure. $[\alpha]_D^{20} = +98,3^\circ$ ($c = 6,34\%$) mit nur geringer Neigung zur Lactonbildung bei Erwärmen. Ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, fast unlöslich in absolutem Alkohol und Essigester, ganz unlöslich in siedendem Äther. Sie ist nicht hydrolysierbar durch annähernd 0,2n-Natronlauge, vollständig von 0,2n-Schwefelsäure zu Gluconsäure und Glucose. Durch Fehlingsche Lösung wird sie nicht reduziert.

Derivate: Das Calciumsalz hat $[\alpha]_D^{20} = +97,5^\circ$ (0,3386 g in 8,6672 g Wasser), das Brucinsalz hat den Schmelzpunkt 153°, $[\alpha]_D^{20} = +38,05^\circ$ (0,4872 g in 9,869 g Wasser).

Säuren der C_{13} -Reihe.**Lactosecarbonsäure (Bd. II, S. 497).**

Bildung³⁾: Bei der Einwirkung von KCN und $Ba(CN)_2$ -Lösungen auf Lactose; spaltet sich aber später in Glucoheptonsäure und Galaktose.

Maltosecarbonsäure.

Bildung³⁾: Bildet sich wahrscheinlich bei der Einwirkung von KCN und $Ba(CN)_2$ -Lösungen auf Maltose.

¹⁾ F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **41**, 251 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 80.

²⁾ J. W. E. Glattfeld u. Milton T. Haure, Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, 973—992 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 710.

³⁾ E. Rupp u. A. Hölzle, Archiv d. Pharmazie **251**, 553 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 526; Archiv d. Pharmazie **253**, 404—415; [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 328.

Anhydrosäuren der Kohlenhydrate.

Anhydrotalonsäure (Chondronsäure).

Wird dargestellt aus Chondrosaminchlorhydrat durch Behandeln mit Silbernitrit, zunächst unter Kühlung, dann bei Zimmertemperatur, Entfernung des Silberüberschusses mittels Schwefelwasserstoff und Behandeln mit Brom bei Zimmertemperatur. Der Bromüberschuß wird beseitigt, sodann entweder Behandlung mit Blei- und Silbercarbonat, mit darauffolgender Zersetzung mit Schwefelwasserstoff, oder besser Reduktion der Lösung mit Zink und Schwefelsäure. Endlich wird durch Kochen mit Brucin das **Brucin-Salz** der Chondronsäure, $C_{29}H_{26}O_{10}N_2$ erhalten und aus 95 proz. Alkohol umkrystallisiert. Schwere, kurze Prismen. Schmelzpunkt 218° (korr.). Zersetzungspunkt 223° (korr.). $[\alpha]_D^{20} = -12,4^\circ$.

Gibt bei der Behandlung des Calciumsalzes mit Oxalsäure Anhydro-d-Schleimsäure²⁾.

Anhydrogalaktosäure¹⁾ (Epichondronsäure).

Darstellung durch Desamidierung von Chondrosaminsäure mittels Silbernitrit in salzsaurer Lösung und Isolierung des **Brucinsalzes**, $C_{29}H_{26}O_{10}N_2$, aus der von Silber und Sulfiden befreiten Lösung. Das Salz krystallisiert aus 99,5 proz. Alkohol in langen, schweren Prismen. Schmelzpunkt 244° (korr.). $[\alpha]_D^{20} = -9,23^\circ$.

Chitarsäure (wahrscheinlich identisch mit der folgenden Verbindung).

Mol.-Gewicht: 178,1.

Zusammensetzung: $C_6H_{10}O_6$

Bildung. Bildet sich bei der Zersetzung der Glucosaminsäure mit salpetriger Säure³⁾.

Derivate: Chitarsaures Calcium⁴⁾, breite farblose Nadeln; $[\alpha]_D^{20} = +70,29^\circ$.

Chitarsaures Brucin⁴⁾, Schmelzpunkt 195° ; $[\alpha]_D^{20} = -2,96^\circ$.

Anhydro-d-gulonsäure.⁵⁾

Bildet sich bei der Behandlung von Chitosaminsäure mit salpetriger Säure.

Anhydro-d-mannonsäure.⁵⁾

Bildet sich bei der Behandlung von Epichitosaminsäure mit salpetriger Säure.

Zweibasische Säuren.

Säuren der C₅-Reihe.

Dioxyglutarsäure.

Bildung⁶⁾: Bei der Oxydation von Digitoxose mit verdünnter Salpetersäure.

d-Trioxylglutarsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften⁷⁾: Durchsichtige Tafeln aus Wasser, Schmelzpunkt 128° ; $[\alpha]_D^{20} = +22,2^\circ$ (0,965 g in 14,2920 g Wasser⁷⁾).

¹⁾ P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **26**, 143—154 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 875.

²⁾ P. A. Levene u. F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **20**, 433 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 155.

³⁾ Emil Fischer u. Ferd. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 145 [1894].

⁴⁾ P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. of Biolog. Chem. **26**, 355—365 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 742.

⁵⁾ P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **36**, 89 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 435.

⁶⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 334—349 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 1317.

⁷⁾ J. U. Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **403**, 204 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1494.

Säuren der C₆-Reihe.

Trioxy-adipinsäuren.

Darstellung:¹⁾ Metasaccharin wird durch Salpetersäure (D = 1,4) bei Zimmertemperatur in Trioxy-adipinsäure verwandelt, Ausbeute 42% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bezüglich der Zahlenwerte der optischen Drehung der Zuckersäuren wird gezeigt, daß die Superpositionstheorie nur innerhalb gewisser Grenzen, bei bestimmten Kombinationen, zu Recht besteht. In manchen Substanzen, wie in den Hexonsäuren, akzentuiert die Drehung des C-Atoms derart, daß seine Drehungsrichtung diejenige der gesamten Moleküle bestimmt, was nur durch Vergleich der Drehung von Epimerenpaaren festgestellt werden kann. Für die Reihen der Glucon- und Mannon-, Galakton- und Talon-, Gulon- und Idonsäure bewährt sich die Theorie vollständig²⁾.

dl-Idozuckersäure.

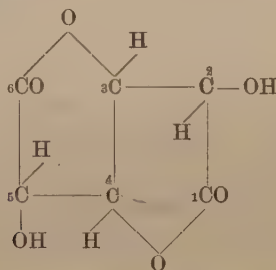
Bildung: Bildet sich bei der Oxydation der Muconsäure mit Natriumchlorat bei Gegenwart von etwas Osmiumsäure und Essigsäure, etwa 2% der berechneten d, l-Idozuckersäure³⁾.

Derivate: Kupfersalz³⁾ CuC₆H₈O₈, 2 H₂O. — Bläuliche mikroskopische Würfel oder Säuren. Färbt sich bei 120° unter Wasserverlust tiefblau.

Phenylhydrazid³⁾ C₁₈H₂₂O₆N₄. Gelblichweißes Krystallpulver, Schmelzpunkt 217 bis 218° unter Zersetzung, unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

d-Mannozuckersäure (Bd. II, S. 264).

Derivate: d-Mannozuckersäure-dilacton. Konfiguration⁴⁾:



d-Mannozuckersäurediamid⁵⁾. Krystalle aus Wasser, Schmelzpunkt 188 bis 189,5°; $[\alpha]_D^{20} = -24,4^\circ$.

l-Mannozuckersäure.

Darstellung¹⁾: 6,7 g l-Mannonsäurelacton + 0,6 · 6,7 ccm Salpetersäure (C = 1,39), nach 10 Tagen keine Gasentwicklung mehr, jetzt mit 0,3 · 6,7 ccm Wasser verdünnt und mit l-Mannozuckersäure-Doppellacton geimpft; sofort reichliche Vermehrung, nach 24 Stunden abgesaugt. Ausbeute 31,9% der Theorie. Aus den Mutterlaugen durch Einengen im Vakuum erhältlich eine zweite Krystallisation, entsprechend 20,9% der Theorie.

Schleimsäure (Bd. II, S. 506; Bd. VIII, S. 264).

Bildung: Es werden durch 6stündiges Erhitzen im Rohr auf 100° mit der 25fachen Menge 5 proz. Bromwasserstoffsäure und der 5fachen Menge Brom gewonnen: Aus zuckerfreiem Rüben-

¹⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 456—472 [1921]; Chem. Centralbl. 1921, I, 1019.

²⁾ P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **48**, 197—202 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1351.

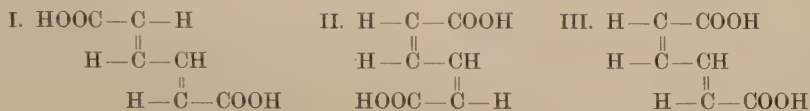
³⁾ Robert Behrend u. Georg Heyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **418**, 294 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 812.

⁴⁾ P. Karrer u. Alex. P. Smirnoff, Helv. chim. acta **5**, 127 [1922].

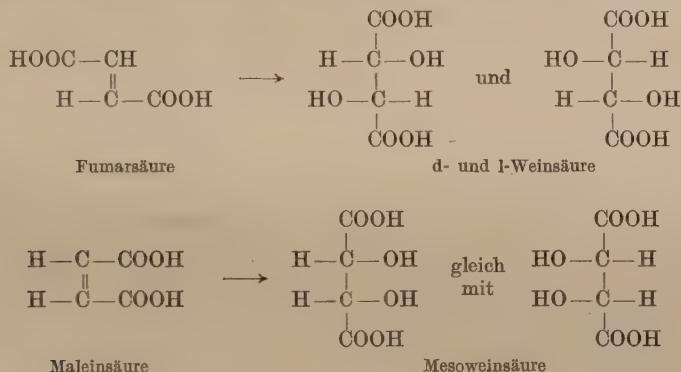
⁵⁾ C. S. Hudson u. Shigoru Komatsu, Journ. of Amer. Chem. Soc. **41**, 1141 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 778.

mark 18%, aus dem Rohpektin aus Zuckerrüben 40%, aus der Pektinsäure 60% und schließlich aus der Tetragalakturonsäure 70% Schleimsäure¹⁾. Muconsäure liefert bei der Oxydation mit Natriumchlorat bei Gegenwart von etwas Osmiumsäure und Essigsäure bis zu 36,5% der berechneten Menge Schleimsäure²⁾.

Synthese der Schleimsäure²⁾. Für die Muconsäure, die aus Malonsäure und Glyoxal-natriumbisulfit leicht darstellbar ist³⁾, sind drei Konfigurationsformeln möglich, die man als fumaroide (I) maleinoide (II) und gemischte (III) bezeichnen kann.



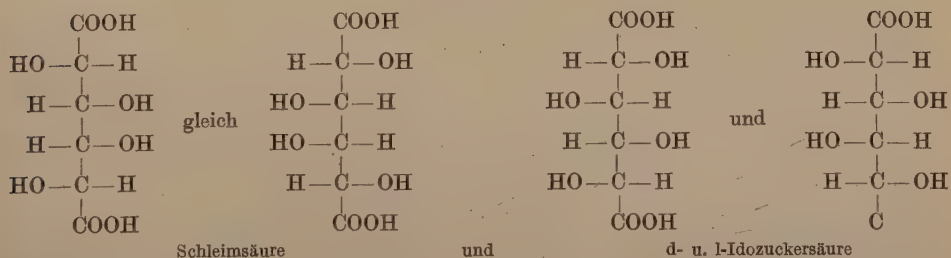
Kekulé und Anschütz⁴⁾ fanden, daß bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Fumarsäure nur Traubensäure, Maleinsäure dagegen nur Mesoweinsäure gibt, wie die stereochemische Theorie erfordert und eine Betrachtung der Modelle leicht verständlich macht.



Ebenso müßte bei der Oxydation der Muconsäure, wenn eine Spaltung an einer der Doppelbindungen stattfindet, entweder Traubensäure oder Mesoweinsäure oder ein Gemisch beider neben Oxalsäure entstehen. Falls die Oxydation unter Abspaltung von 2 Mol. Kohlensäure und Erhaltung der vier mittleren Kohlenstoffatome verlief, wäre in allen Fällen ein Gemisch der beiden inaktiven Weinsäuren zu erwarten. Der Versuch ergibt nun, daß nur Traubensäure entsteht. Diese Tatsache spricht für die Formel I der Muconsäure, wie sie es auch wahrscheinlich macht, daß die Oxydation zunächst unter Abspaltung von Oxalsäure und nicht von Kohlensäure verläuft.

Wird die Kette nicht gesprengt, so muß eine oder mehrere der 10 isomeren Tetraoxyadipinsäuren entstehen, und zwar würde Formel I erwarten lassen:

Formel I:



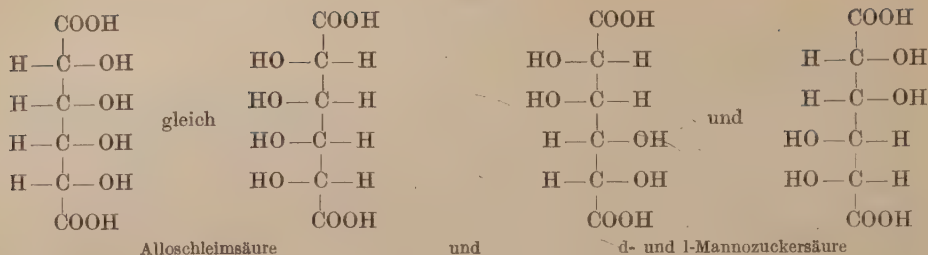
¹⁾ Felix Ehrlich, Chem.-Ztg. **41**, 197 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 855.

²⁾ Robert Behrend u. Georg Heyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **418**, 294 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 812.

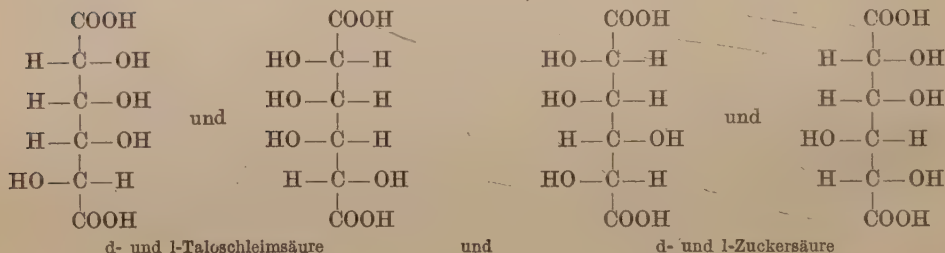
³⁾ Behrend u. ten Dornkat Koolmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **394**, 242 [1912].

⁴⁾ Kekulé u. Anschütz, Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2150 [1890]; **24**, 713 [1891].

Formel II:



Formel III;



Von diesen Säuren kann bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nur die Schleimsäure festgestellt werden. Sie wird in äußerst geringer Menge erhalten, aus 15 g oxydierter Muconsäure 0,08 g, man kann sie aber als Diäthylester, dessen Darstellung nach Malaguti auch in kleinen Mengen leicht und glatt gelingt, sicher kennzeichnen.

Als Hauptprodukt kann man außer Traubensäure, Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure nachweisen. In verschwindender Menge finden sich zusammen mit der Schleimsäure noch einige andere Säuren, die, der Schleimsäure ähnlich, sich durch die leichte Löslichkeit der Kalksalze von dieser unterscheiden. Von ihnen sind zwei isolierbar. Von der einen ist der Schmelzpunkt bekannt, 215–216°, für die andere, die bei 198–200° schmilzt, wird durch Titration mit Alkali das Äquivalentgewicht 106, also unter der Annahme, daß eine zweibasische Säure vorliegt, das Molekulargewicht 212 gefunden. Es kann sich aber nicht um Tetraoxydiacidsäuren handeln, da diese teils sirupförmig sind, teils krystallinisch, dann aber außer der Schleimsäure schon unter 170° schmelzen. Auch kann man aus ihnen kein schwer lösliches Phenylhydrazid herstellen, wie dies bei Tetraoxydiacidsäuren zu erwarten wäre¹⁾. Außer diesen Säuren kann man noch ein oder mehrere Körper neutraler Reaktion, die ammoniakalische Silberlösung reduzieren, also aldehydartigen Charakter haben, nachweisen. Döbner²⁾ beobachtete bei der Oxydation der Sorbinsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$, das Auftreten von Acetaldehyd. Der Körper lag in starker Verdünnung, in wässriger Lösung vor, es gelang nicht ihn zu isolieren.

In verhältnismäßig guter Ausbeute bis zu 36,5% der berechneten, wird die Schleimsäure erhalten, als die Muconsäure nach der von Hofmann³⁾ angegebenen Methode mit Natriumchlorat bei Gegenwart von Osmiumtetroxyd oxydiert wird. Die der Theorie nach wahrscheinliche Idozuckersäure kann hier ebenfalls in einer Ausbeute von ungefähr 2% der berechneten erhalten werden. Die racemische Idozuckersäure ist nicht bekannt, die beiden aktiven Komponenten wurden von Fischer und Fay⁴⁾ dargestellt. Charakteristisch ist das sehr schwerlösliche, bläuliche Kupfersalz, das mit 2 Mol. Wasser in kleinen Prismen krystallisiert und beim Erhitzen auf 120° sich unter Verlust des Wassers tiefblau färbt. Genau das gleiche Verhalten zeigt auch hier das Kupfersalz, so daß die Identität mit d-l-Idozuckersäure wohl sehr wahrscheinlich ist. Zum Teil wird die Idozuckersäure auch als schwerlösliches Phenylhydrazid, vom Schmelzpunkt 217–218° abgeschieden, dies kann in das charakteristische Kupfersalz,

¹⁾ E. Fischer u. F. Passmore, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2728 [1889];

²⁾ Döbner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2372 [1890].

³⁾ K. K. Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 1667 [1914].

⁴⁾ E. Fischer u. Fay, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1980 [1895].

letzteres wieder in das Phenylhydrazid übergeführt werden. Oxalsäure und Traubensäure, nicht aber Mesowinsäure, können ebenfalls, wenn auch nur in ganz geringer Menge nachgewiesen werden.

Die Versuche, sonstige Zuckersäuren als schwerlösliche Phenylhydrazide nachzuweisen, verliefen immer ergebnislos. Die Richtigkeit der fumaroiden Formel der Muconsäure wird also durch diesen Versuch bestätigt, außerdem bedeutet diese Darstellung der Schleimsäure einen unabhängigen und weit geraderen Weg zur vollständigen Synthese der Zucker der Galaktosegruppe, als der von E. Fischer¹⁾ beschrittene, welche von der Glulonsäure über Xylose und Lyxose zur Galaktonsäure und Schleimsäure führt.

Derivate: Tetraacetylschleimsäurediäthylester²⁾ $C_{14}H_{16}O_{12}(C_2H_5)_2$. Aus dem Chlorid mittels heißem Alkohol. Krystalle aus Alkohol, Schmelzpunkt 189°.

Schleimsäurediäthylester³⁾. Dünne Blättchen aus Alkohol. Prismen aus Wasser; Rhomboeder aus Alkohol oder Wasser. Schmelzpunkt 163—164°³⁾.

d-, l-Halbamid der Schleimsäure⁴⁾. 60 g Schleimsäure werden durch etwa 1/2-stündiges Kochen mit 4 l Wasser in das Lacton übergeführt, dann möglichst rasch auf etwa den zehnten Teil eingedampft, die ausgefallene Schleimsäure (etwa 15 g) entfernt und sofort unter vermindertem Druck bei 40—45° zum dicken Sirup eingedampft, der hauptsächlich aus Lacton besteht. Jetzt wird, unbekümmert um eine kleine Menge erneut abgeschiedener Schleimsäure, mit 200 ccm starkem wässrigem Ammoniak versetzt. Beim kräftigen Durchschütteln geht die zähe Masse unter Selbsterwärmung allmählich in Lösung, während ziemlich rasch die Abscheidung farbloser Krystalle beginnt. Nach 1 Stunde fügt man noch etwas Alkohol hinzu, saugt nach kurzem Stehen ab und wäscht mit verdünntem Alkohol. — Man löst die Substanz in Wasser und gibt unter Kühlen und Umschütteln tropfenweise rauchende Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Kongo. Das langsam ausfallende Amid wird schließlich aus 1 l kochendem Wasser möglichst rasch umkrystallisiert. — Ausbeute 69%. — Mikroskopische viereckige Tafeln, die an zwei gegenüberliegenden Ecken schräg abgeschnitten sind. Färbt sich bei ziemlich raschem Erhitzen von etwa 175° an allmählich braun und schäumt gegen 192° auf, ohne vorher deutlich zu schmelzen.

Schwer löslich in kaltem Wasser, besser, aber auch nicht sehr reichlich in heißem. — Von den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln wird sie noch schlechter aufgenommen. Auch die Salze sind zum größten Teil schwer löslich. — Die Verbindungen des Natriums, Ammoniums, Bariums und Calciums werden leicht in hübschen Nadelchen erhalten, während Blei und Silber-salz nicht deutlich krystallisieren. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert und das Silber-salz beim Kochen mit Wasser nur recht langsam dunkel gefärbt⁵⁾. Beim Erwärmen mit Alkalien entweicht Ammoniak in Strömen. — Die **Pentaacetylverbindung des d, l-Halbamids** $C_{16}H_{21}O_{12}N$ bildet sich bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure. — Krystallisiert aus Wasser in vierseitigen Tafeln, die bei ziemlich raschem Erhitzen sich nach geringem Sintern gegen 197° (korr.) unter Aufschäumen zersetzen. — Leicht löslich in warmem Wasser, warmem Alkohol, Aceton und warmem Essigäther, schwer in Äther, Benzol, Chloroform. — Läßt sich mit Hilfe des Brucinsalzes in das Brucinsalz des d-Halbamidacetats und in das Brucinsalz des l-Halbacetats in die optisch aktiven Komponenten trennen.

Das **Brucinsalz des d-Halbamids** zeigt in 2proz. wässriger Lösung $[\alpha]_D^{20} = -29,8^\circ$ bis $-30,0^\circ$. — Das freie d-Halbamid ist ein schweres farbloses Pulver;

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+1,17^\circ \cdot 3,7630}{2 \cdot 1,010 \cdot 0,0923} = +23,6^\circ$$

in der berechneten Menge $n/4$ -Ammoniak⁶⁾.

Tetraacetylschleimsäurediamid⁶⁾ $C_{14}H_{20}O_{10}N_2$. Beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung des Chlorids in absolutem Äther oder heißem Benzol. Krystalle aus Essigsäure, Schmelzpunkt 290—292° (Zersetzung), wenig löslich in heißer Essigsäure, sonst sehr wenig löslich⁶⁾.

¹⁾ E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2142 [1900].

²⁾ Johannes Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2654 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1225.

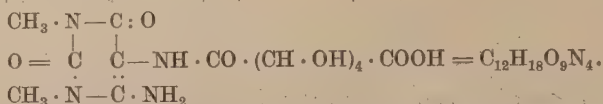
³⁾ Robert Behrend u. Georg Heyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **418**, 294 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 812.

⁴⁾ Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1368 [1921].

⁵⁾ Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1370 [1921].

⁶⁾ Johannes Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2654—56 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1225.

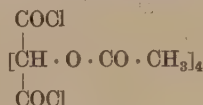
Kondensation von Schleimsäure mit 1, 3-Dimethyl-2, 6-dioxy-4, 5-diaminopyrimidin¹⁾.



1,7 g des Pyrimidins werden in viel siedendem Wasser gelöst und zur Lösung 2,2 g Schleimsäure gegeben. Wenn alles in Lösung gegangen ist, wird auf dem Wasserbad die Lösung bis zur Trockne eingedampft und der krystallisierte Rückstand mit nicht zu viel siedendem Wasser extrahiert. Aus dem wässrigen Filtrat fallen beim Erkalten sogleich reichliche Mengen farbloser Krystallnadeln aus. Das zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisierte Produkt färbt sich ab 200° allmählich braun und schmilzt unter Aufsteigen und völliger Zersetzung bei 284—285° zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit. Mit konzentrierter Salpetersäure gibt die Substanz keine Farbenreaktion.

Der nach wiederholter Extraktion mit siedendem Wasser erhaltene Rückstand besteht aus kleinen farblosen Nadelchen, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Die bisherigen Analysen sprechen für einen Körper, der ein Mol. Wasser weniger enthält als die eben beschriebene Substanz.

Tetraacetylschleimsäurechlorid²⁾ $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{Cl}_2$

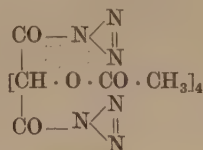


Aus Tetraacetylschleimsäure und Thionylchlorid auf dem Wasserbade. Krystalle aus Benzol und Essigester, schmilzt unter Zersetzung bei langsamem Erhitzen auf 177° bei schnellem Erhitzen bei 189°.

Aus Tetraacetylschleimsäure, PCl_5 und Acetylchlorid³⁾. Nadeln. Schmelzpunkt 179 bis 180°; leicht löslich in Aceton, Chloroform, wenig löslich in Äther, Benzol; läßt sich aus Aceton umkrystallisieren; wird beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien verseift.

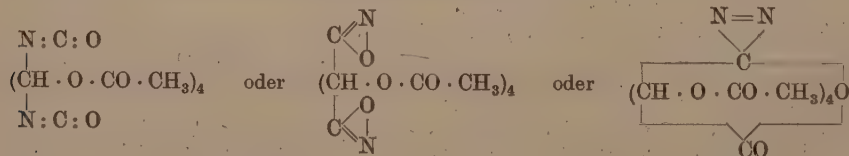
Tetraacetylschleimsäurehydrazid³⁾ $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{N}_2$. Aus dem Chlorid mittels Hydrazinhydrat in Wasser; weißes Pulver, wenig löslich.

Tetraacetylschleimsäureazid³⁾ $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{N}_6 =$



Bei der Einwirkung von Salpetrigsäuregas auf das Hydrazid in wässriger Suspension oder aus dem Chlorid mit Natriumazid in Aceton.

Prismen aus Alkohol; zersetzt sich bei etwa 108°, der Rückstand erstarrt dann wieder, und schmilzt zum zweiten Male bei 139°; leicht löslich in Chloroform, wässrigem Methylalkohol und wässrigem Aceton. Zerfällt beim Trocknen zu einer weichen, lockeren Masse. — Mit Malonester langsam auf 110° erwärmt, erhält man unter Stickstoffabspaltung eine Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{N}_2$; die Konstitution dieser Verbindung ist angeblich nach Diels und Löflund³⁾



¹⁾ S. J. Thannhauser u. G. Dorf Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1305 [1914].

²⁾ Johannes Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2654 [1914]; Chem. Centralblatt **1914**, II, 1225.

³⁾ Otto Diels u. Fritz Löflund, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2351—2355 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 822.

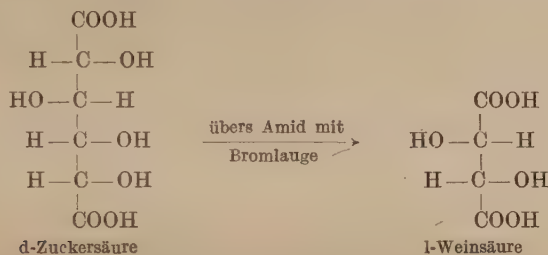
Keine dieser Formeln entspricht aber seinem Verhalten; Prismen aus Essigester. Schmelzpunkt 139° unter Gelbfärbung.

d-Zuckersäure (Bd. II, S. 510; Bd. VIII, S. 265).

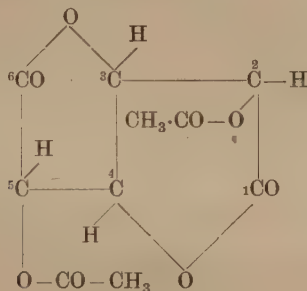
Bildung: Bei der Oxydation der Glucose mit Chloramin-T¹⁾.

Physiologische Eigenschaften: Konz. Lösungen des Natriumsalzes, innerlich gegeben, zeigen starke Reizwirkung, worauf der Tod von Versuchstieren zurückzuführen ist. Im Harn tritt Oxalsäure auf; auch geht ein großer Teil der Zuckersäure unverändert in den Harn über. Nach subcutaner Zufuhr sind die Ergebnisse die gleichen²⁾. Das Kaliumsalz wird durch Hefepreparate sehr schwach vergoren; Methylenblau beschleunigt nicht den Prozeß³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bei der Einwirkung von Bromlauge auf das Diamid der Zuckersäure entsteht der Dialdehyd der l-Weinsäure, wobei folgender Abbau stattfindet⁴⁾.



Diacetylzuckersäuredilacton. Konfiguration⁵⁾.



Zuckersäurehalbamid⁶⁾ $\text{HOOC}-[\text{CH}(\text{OH})_4]-\text{CO}-\text{NH}_2 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}$ (209,13). 6 g Zuckersäurelacton werden mit 60 cm starkem wässrigem Ammoniak bis zur Lösung geschüttelt. — Diese wird noch 1 Stunde bei 0° aufbewahrt, dann unter stark vermindertem Druck auf wenige Kubikzentimeter eingedampft und bei 0° mit einer Lösung von Salzsäure in 60 bis 70 proz. Alkohol versetzt, dann viel Alkohol zugefügt und aufbewahrt. — Bald tritt reichlich Krystallisation farbloser Nadeln ein, deren Menge nach 24 Stunden 3,4 g beträgt. — Zur Reinigung wird in 10 cem Wasser gelöst, mit 80—100 cem Alkohol versetzt und wieder lange Zeit aufbewahrt.

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+2,34^{\circ} \cdot 3,3656}{1 \cdot 1,0434 \cdot 0,3354} = +22,5^{\circ} \text{ in Wasser. —}$$

¹⁾ H. Drysdale Dakin, Biochem. Journ. **11**, 79—95 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 799.

²⁾ Cesare Paderi, Archiv. di Farmacol. speriment. **22**, 96—112 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 585.

³⁾ W. Palladin u. E. J. Lowtschinowskaja, Bull. Acad. St. Pétersbourg **1914**, 749—760 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 424.

⁴⁾ Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 2651 [1921].

⁵⁾ P. Karrer u. Alex. P. Smirnoff, Helv. chim. acta **5**, 127 [1922].

⁶⁾ Max Bergmann u. W. W. Wolff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1380 [1921].

Schmelzpunkt bei ziemlich raschem Erhitzen gegen 135° unter Gelbwerden und Aufschäumen. Löst sich ziemlich leicht in kaltem, spielend in heißem Wasser, schwer in Alkohol und den anderen organischen Lösungsmitteln.

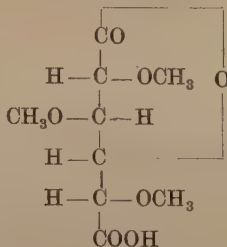
d-Zuckersäurediamid¹⁾. Krystalle aus Alkohol, Schmelzpunkt $172-173^{\circ}$. $[\alpha]_D^{20} = +13,3^{\circ}$. Löst man 25 g saures zuckersaures Kalium in 100 ccm warmer normaler Schwefelsäure und verdampft dann unter vermindertem Druck bis zum dünnen Sirup, so tritt beim Stehen meist nach kurzer Zeit und besonders bei allmählichem Zusatz von absolutem Alkohol die Krystallisation des schwefelsauren Kaliums ein²⁾. — Sie wird durch viel Alkohol möglichst vervollständigt. Aus dem Filtrat davon wird das Lösungsmittel unter geringem Druck verjagt und der Rückstand zur völligen Entfernung des Alkohols noch zweimal in Wasser gelöst und wieder verdampft. Schließlich erhitzt man bei 9–11 mm Druck 1 Stunde im Bad von 100° . — Jetzt wird die zähe, klare, braungefärbte Masse abgekühlt und bei 20° mit 50 ccm starkem wässerigen Ammoniak übergossen. — Bei andauerndem kräftigen Schütteln geht sie allmählich in Lösung und nach einiger Zeit beginnt die Krystallisation des Amids. — Wenn der Sirup ganz gelöst ist, fügt man zur breiigen Masse noch 100 ccm Alkohol, saugt nach einigem Stehen ab und wäscht mit verdünntem Alkohol. Nun schlämmt man das Produkt in 100 ccm Alkohol von 70% auf und fügt bei 0° tropfenweise rauchende Salzsäure zu, bis schwach saure Reaktion auf Kongorot besteht. — Nach dem Waschen mit Alkohol wiegt das rohe, aber farblose Diamid 12–13 g, entsprechend etwa 60% der Theorie. Man krystallisiert schließlich aus 50 ccm warmem Wasser und vervollständigt die Abscheidung durch Zusatz der gleichen Menge Alkohol. — Gut ausgebildete sechseilige Tafeln, die sich beim raschen Erhitzen gegen 170° zersetzen. — Diacetylzuckersäuredilacton gibt mit methylalkoholischem Ammoniak ebenfalls Zuckersäurediamid³⁾.

Monomethylzuckersäure. Wird in Form des Natriumsalzes von Kaninchen gut vertragen. Im Harn fand sich kein CH_2O , sondern die unveränderte Säure, die danach im Organismus von großer Beständigkeit ist, im Gegensatz zur Anhydromethylencitronensäure, die leicht hydrolytisch unter Abgabe von Formaldehyd gespalten wird³⁾.

Trimethylzuckersäure. Wird schon beim Kochen mit Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, in Monomethylenzuckersäure und Formaldehyd gespalten⁴⁾. — Im Organismus des Kaninchens scheint eine Spaltung in Monomethylenzuckersäure und Formaldehyd vor sich zu gehen, da der Harn nach Verfütterung Formaldehyd enthält⁴⁾.

Trimethylzuckersäurelacton⁵⁾ $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_7$. — Aus 3 g Trimethylglucose in 50 ccm Salpetersäure bei 80° und 3stündigem Stehen bei 65° . — Sirup $[\alpha]_D^{20} = +43,2^{\circ} \rightarrow$ Enddrehung 24° in 50 proz. Alkohol.

2, 3, 5 Trimethylzuckersäurelacton⁶⁾ $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_7$.



Aus 3,5 g 2, 3, 5-Trimethylglucose und 40 ccm Salpetersäure (spez. Gewicht 1,2) bei $3\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen auf $80-68^{\circ}$. — Gelblicher Sirup $[\alpha]_D = +78^{\circ} \rightarrow 40^{\circ}$ in Wasser. Verhält sich gegen Basen wie eine Lactonsäure.

¹⁾ C. S. Hudson u. Shigeru Komatsu, Journ. of Amer. Chem. Soc. **41**, 1141 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 778.

²⁾ Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 2651 [1921].

³⁾ Cesare Paderi, Archiv. di Farmacol. sperim. **23**, 353–370 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 239.

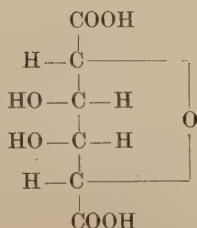
⁴⁾ Cesare Paderi, Archiv. di Farmacol. sperim. **26**, 274 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 65.

⁵⁾ James Colquhoun Irvine u. James Scott Dick, Journ. of Chem. Soc. **115**, 593 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 158.

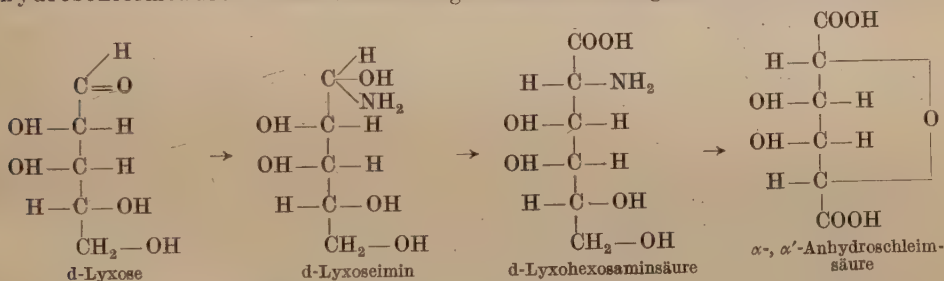
⁶⁾ Walter Normann Haworth u. Grace Cuming Leitch, Journ. Chem. Soc. **115**, 809 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 159.

α, α' Anhydroschleimsäure.

Mol.-Gewicht: 192,09.

Zusammensetzung: $C_6H_8O_7$ 

Bildung¹⁾: d-Lyxosimin, $C_6H_{11}O_4N$, das bei der Einwirkung von methylalkoholischem Ammoniak auf d-Lyxose entsteht, und das Krystalle vom Schmelzpunkt $142-143^\circ$ bildet, geht bei der Behandlung mit Cyanwasserstoffsäure und Verseifen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure in d-Lyxohexosaminsäure über. Letztere bildet Krystalle aus 50 proz. Methylalkohol, die sich bei etwa 215° zersetzen und $[\alpha]_D^{25}$ in 2,5 proz. Lösung nach 15 Minuten $-3,58^\circ$, nach 44 Stunden $-20,72^\circ$ zeigen. Durch Behandlung mit salpetriger Säure erhält man α, α' -Anhydroschleimsäure. — Diese Umwandlungen werden durch folgende Formeln wiedergegeben:

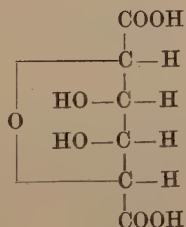


Entsteht bei der Einwirkung von Silbernitrit und Salzsäure auf Epichondrosaminsäure und nachheriger Behandlung des desamidierten Produktes mit konz. Salpetersäure²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen aus Aceton, vom Schmelzpunkt $203-204^\circ$. Gemäß seiner symmetrischen Konfiguration besitzt es kein Drehungsvermögen.

 α, α' Anhydroalloschleimsäure.

Mol.-Gewicht: 192,09.

Zusammensetzung: $C_6H_8O_7$ 

Bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ribohexosaminsäure. Das Calciumsalz ist optisch-inaktiv und krystallisiert mit 3 Mol. Wasser, die bei der Temperatur des Xyloldampfes im Vakuum verschwinden³⁾.

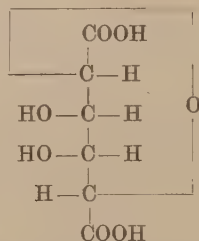
¹⁾ P. A. Levene u. F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **22**, 331 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 1179.

²⁾ P. A. Levene u. F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **20**, 433 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 155.

³⁾ P. A. Levene u. P. E. Clark, Journ. of Biolog. Chem. **46**, 19 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 295.

α -, α' -Anhydrotalosehlimsäure (Epichondrosinsäure).¹⁾

Mol.-Gewicht: 192,09.

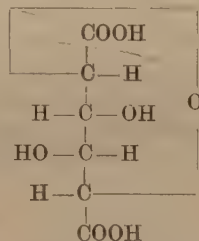
Zusammensetzung: $C_6H_8O_7$ 

Bildung: Bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ribohexosaminsäure. Das Calciumsalz ist mit 2 Mol. Wasser teils in Platten, teils in prismatischen Nadeln krystallisiert; das Wasser wird im Xyloidampf unter vermindertem Druck verjagt.

Behandelt man das Calciumsalz der Chondrosinsäure $Ca \cdot C_6H_8O_8 + 2 H_2O$ mit Oxalsäure, so erhält man keine freie Chondrosinsäure, sondern α , α' -Anhydroschleimsäure. — Es bildet farblose Prismen aus Aceton, vom Schmelzpunkt $179-181^\circ$ unter Zersetzung und Gasentwicklung; es ist leicht löslich in Alkohol, Wasser, fast unlöslich in Äther; das Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D^{25} = -16,56^\circ$ (0,2004 g in 3 ccm Wasser). — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure und konz. Bromwasserstoffsäure auf 150° entsteht Dehydroschleimsäure, beim Erhitzen mit Kohlensäure auf 200° gibt es Brenzschleimsäure²⁾.

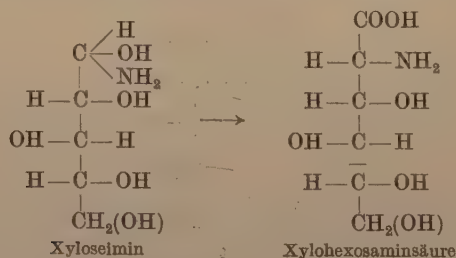
Anhydro-d-idozuckersäure.

Mol.-Gewicht: 192,09.

Zusammensetzung: $C_6H_8O_7$ 

Bildung: Bei der Behandlung von Dextro-xylo-hexosaminsäure mit salpetriger Säure³⁾.

Xyloseimin gibt bei der Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure und darauffolgender Behandlung mit Salzsäure Xylohexosaminsäure⁴⁾.



¹⁾ P. A. Levene u. P. E. Clark, Journ. of Biolog. Chem. **46**, 19; [1921] Chem. Centralbl. **1921**, III, 295.

²⁾ P. A. Levene u. F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **20**, 433—444 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 155.

³⁾ P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **36**, 89 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 435.

⁴⁾ P. A. Levene u. F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **21**, 351 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 691.

Es bildet farblose Prismen aus Methylalkohol, die sich bei 235° zersetzen. Das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20}$ beträgt nach 20 Minuten $+11,77^{\circ}$, nach 40 Stunden $-3,01^{\circ}$. — Durch Sättigen einer alkoholischen Suspension dieser Säure mit Salzsäuregas erhält man das Chlorhydrat des Xylohexosaminsäurelactons $C_6H_{11}O_5N \cdot HCl$. — Es bildet Prismen aus Alkohol, die bei 195° unter Zersetzung schmelzen, sich in Alkohol schwer lösen. — Die mit Salzsäure gesättigte alkoholische Suspension des Lactons bildet mit Benzaldehyd das Chlorhydrat des Dibenzalxylohexosaminsäureäthylester $C_{22}H_{25}O_6N \cdot HCl$; Krystalle aus absolutem Alkohol, Schmelzpunkt 217° .

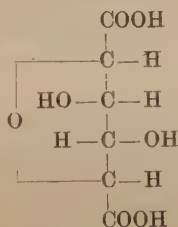
Behandelt man Xylohexosaminsäure mit salpetriger Säure und oxydiert das Reaktionsprodukt mittels konz. Salpetersäure, so erhält man die α, α' -Anhydroidozuckersäure¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bildet farblose Prismen aus Aceton + Äther, die 2 Mol. Wasser enthalten; der Schmelzpunkt ist 226° unter Gasentwicklung, das Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D^{20} = -93,32^{\circ}$.

α, α' -d-Anhydrozuckersäure²⁾ (d-Epiisozuckersäure).

Mol.-Gewicht: 192,09.

Zusammensetzung: $C_6H_8O_7$



Entsteht bei der Behandlung von Glucosaminsäure mit Silbernitrit und Salzsäure und Oxydation des desamidierten Produktes mit Salpetersäure³⁾. Bei der Behandlung von Dextroxylohexosaminsäure mit salpetriger Säure³⁾.

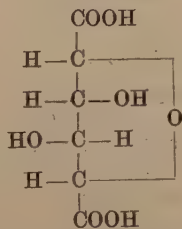
Physikalische und chemische Eigenschaften: Platten aus Aceton, die das Krystallwasser im Vakuum bei 78° abgeben. — Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz 160° ; $[\alpha]_D^{38} = +39,7^{\circ}$ (0,1637 g trockner Substanz in 2 ccm Wasser).

Derivate: Bleisalz $C_6H_8O_7Pb + 2H_2O$ bildet Platten und ist schwer löslich in Wasser. Saures Kaliumsalz $K \cdot C_6H_8O_8 + \frac{1}{2}H_2O$. — Krystalle aus heißem Wasser.

α, α' -l-Anhydrozuckersäure (l-Epiisozuckersäure).

Mol.-Gewicht: 192,09.

Zusammensetzung: $C_6H_8O_7$



Bildung: Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf d-Lävoxylohexosaminsäure²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Es bildet Krystalle aus Aceton, vom Schmelzpunkt 163° ; das Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D^{21} = -38,79^{\circ}$; das saure Kaliumsalz

¹⁾ P. A. Levene u. F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **21**, 351 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 691.

²⁾ P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **36**, 89 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 435.

³⁾ P. A. Levene, u. F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **20**, 433 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 155.

$K \cdot C_6H_7O_7 + H_2O$ bildet Krystalle aus heißem Wasser, mit einem Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{25} = -38,09^\circ$ in Wasser¹⁾.

Metasaccharinsäure.

Derivate: Lacton der Säure²⁾. Ein Gemisch der Ca-Salze der Meta- und Isosaccharinsäure wurde mit Wasser gekocht. Aus dem Filtrat krystallisiert das Isosaccharinat (das Metasaccharinat war ungelöst geblieben). Es wurde mit Oxalsäure zersetzt usw. Das Lacton liefert kein krystallisierendes Amid. Bildet Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt $144-145^\circ$.

Hydrazid der Metasaccharinsäure³⁾: $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Bildet sich aus dem Lacton in absolutem Alkohol und Hydrazinhydrat in der Wärme. Krystalle aus wässrigem Alkohol. Schmelzpunkt $122-123^\circ$; $[\alpha]_D^{25} = +18,1^\circ$. Es entwickelt mit $NaNO_2$ und verdünnter H_2SO_4 -Kohlensäure; es ist also möglich, daß hier ein Zucker mit 5 C-Atomen gebildet wird.

Isosaccharinsäureanhydrid: Amorph.

α -d-Glucometasaccharin (Bd. VIII, S. 265).

Derivate: Strychninsalz⁴⁾, $[\alpha] = -19,50$, **Brucinsalz** $[\alpha] = -22,52^\circ$, **saures Chininsalz** $[\alpha] = -100,90^\circ$.

β -d-Glucometasaccharin (Bd. VIII, S. 266).

Derivate: Strychninsalz⁴⁾, $[\alpha] = -30,79^\circ$, **Brucinsalz** $[\alpha] = -33,76$, **saures Chininsalz** $[\alpha] = -113,60^\circ$.

α -d-Galaktometasaccharin (Bd. VIII, S. 267).

Derivate: Strychninsalz⁴⁾, $[\alpha] = -8,41^\circ$, **Brucinsalz** $[\alpha] = -13,36^\circ$, **saures Chininsalz** $[\alpha] = -90,50^\circ$.

β -d-Galaktometasaccharin (Bd. VIII, S. 268).

Derivate: Strychninsalz⁴⁾, $[\alpha] = -23,43^\circ$, **Brucinsalz** $[\alpha] = -24,60^\circ$, **saures Chininsalz** $[\alpha] = -104,10^\circ$.

Isosaccharinsäure.

Derivate: Amid⁵⁾ $C_6H_{13}O_5N$. Bildet sich aus dem Lacton (Schmelzpunkt 95°); verliert in der Wärme NH_3 . Krystalle, Schmelzpunkt $86-89^\circ$ (unscharf); leicht löslich in Wasser; löslich in Methylalkohol; $[\alpha]_D^{16} = -28^\circ$; Enddrehung $= -7,1^\circ$. Die Abnahme der Drehung ist auf eine Verseifung zurückzuführen.

Isosaccharinsäurehydrazid⁶⁾. Sirup, $[\alpha]_D^{13} = -11,6^\circ$ in Wasser.

Isosaccharinsäurebenzalhydrazid⁶⁾, $C_{13}H_{18}O_5N_2 + H_2O$. Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen 147° , bei raschem Erhitzen $140-144^\circ$. Zersetzt sich bei einstündigem Erhitzen auf 110° unter Bildung von Benzalazin; $[\alpha]_D^{17} = -48,2$ in Pyridin.

¹⁾ P. A. Levene u. F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **21**, 351 [1918]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 691.

²⁾ R. A. Weerman, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**, 52—66 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 599.

³⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 160 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 940.

⁴⁾ Edwin A. Hill, Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, 764—773 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 802.

⁵⁾ R. A. Weerman, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**, 16—51 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 612.

⁶⁾ Th. W. J. van Marle, Rec. trav. chim. Pays-Bas **39**, 549 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 524.

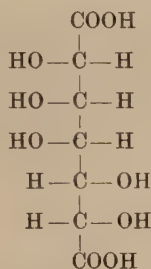
Isosaccharinsäure-p-methoxybenzalhydrazid ¹⁾ $C_{14}H_{20}O_6N_2 + \frac{1}{2} H_2O$. Blättchen aus heißem Wasser. Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen 138° , bei raschem Erhitzen 120 bis 122° ; zersetzt sich gegen 135° . Wird durch Wasser gespalten. $[\alpha]_D^{14} = -36,2^\circ$ in Pyridin.

Säuren der C_7 -Reihe.

α -d-Mannoheptarsäure.¹⁾

Mol.-Gewicht: 240,4.

Zusammensetzung: $C_7H_{12}O_9$.



Darstellung: Bei der Oxydation der β -, d-Mannoheptose mit Salpetersäure. — Man verwandelt die Rohsäure zunächst in das Calciumsalz, letzteres in das saure Kaliumsalz und zerlegt diese mit Säure.

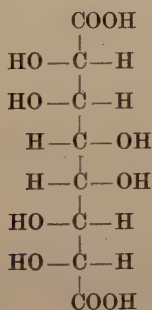
Eigenschaften: Schmelzpunkt 168° . $[\alpha]_D^{30} = -17,9^\circ$ in Wasser nach 48 Stunden.

Säuren der C_8 -Reihe.

α , α -d-Manno-octarsäure.¹⁾

Mol.-Gewicht: 268,1.

Zusammensetzung: $C_8H_{12}O_{10}$.



Bildung: Bei der Oxydation von α , α -d-Manno-octonsäure mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1,2).

Eigenschaften: Das Lacton $C_8H_{10}O_8$ bildet farblose Prismen aus Wasser. Zersetzungspunkt 289° .

Derivate: Das Natriumsalz ist optisch inaktiv.

¹⁾ Th. W. J. van Marle, Rec. trav. chim. Pays-Bas **39**, 549 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 524.

²⁾ George Peirce, Journ. of Biolog. Chem. **23**, 327 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 289.

Aldehydsäuren.

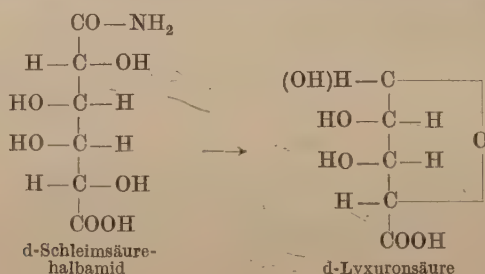
Aldehydsäuren der C₅-Reihe.

d-Lyxuronsäure.

Mol.-Gewicht: 164,08.

Zusammensetzung: C₅H₈O₆.

Bildung: Entsteht bei der Oxydation von d-Schleimsäure-monoamid mit Bromlauge nach folgendem Schema¹⁾.

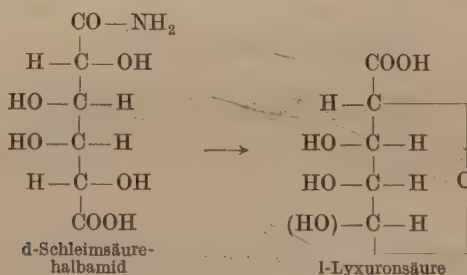


l-Lyxuronsäure.

Mol.-Gewicht: 164,08.

Zusammensetzung: C₅H₈O₆.

Bildung: Bildet sich bei der Oxydation von Zuckersäure mit Wasserstoffsuperoxyd²⁾. Aus d-Schleimsäure-monoamid bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd nach folgendem Schema¹⁾.

d, l-Lyxuronsäure.³⁾

Mol.-Gewicht: 164,08.

Zusammensetzung: C₅H₈O₆.

Darstellung: Man kann sie aus ihrem Amidacetat, ebensogut aber aus dem Osimin durch Behandlung mit stark verdünnter warmer Mineralsäure bereiten. Nach Entfernung der Mineralsäure erhält man dann eine Lösung, welche die Lyxuronsäure in Form ihres Ammoniumsalzes enthält. Die Abscheidung der freien Säure oder eines Salzes in Krystallform ist bisher nicht gelungen.

Durch Abbau des d, l-Schleimsäure-amids mittels Bromlauge⁴⁾. — Für den Abbau kann eine Lösung der Natriumverbindung des Schleimsäuremonoamids verwendet werden, wie sie durch kurzes Erwärmen von 5 g Amidsäure mit 100 ccm Wasser und 5 g krystallisiertem Natriumacetat leicht zu bereiten ist. — Sie wird nach dem Abkühlen, noch ehe die Krystallisation der

¹⁾ Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1378 [1921].

²⁾ Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1379 [1921].

³⁾ Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1374 [1921].

⁴⁾ Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1376 [1921].

Natriumverbindung einsetzt, mit 4,5 g Brom und dann unter dauerndem Schütteln und gelinder Kühlung innerhalb weniger Minuten mit Kalilauge in kleinen Portionen vermischt, bis das Brom gelöst und weiterhin die Flüssigkeit ganz entfärbt ist. — Von einer etwa 30 proz. Lauge werden 12 ccm verbraucht. — Während der Operation erfolgt starke Gasentwicklung. Zum Schluß zeigt die Flüssigkeit, welche nur schwach alkalisch sein soll, ein Reduktionsvermögen, das ungefähr der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Fehlingscher Lösung entspricht. — Derartige Lösungen der Lyxuronsäure können direkt zur Darstellung der verschiedenen Hydrazinderivate benutzt werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze kräftig, ebenso ammoniakalische Silberlösung. — Von Alkalien wird sie besonders rasch in der Wärme, unter Gelb- und Braunfärbung zersetzt. Auch konzentrierte Mineralsäure zersetzt unter Bildung dunkelbrauner huminartiger Stoffe. — Die für Glucuronsäure und ähnliche Stoffe üblichen Farbenreaktionen fallen meist wenig charakteristisch aus. — Mit Orcinsalzsäure gibt die Lyxuronsäure an Stelle der schönen grünen Färbung der Glucuronsäure nur ein schmutzig-grünes Braun und noch weniger spezifisch ist das Verhalten gegen Phloroglucin. — Auch die Naphthoresorcinprobe von Tollens liefert beim Ausschütteln des entstehenden schmutzig-grauen oder mehr grünlichen Niederschlages mit Äther nur eine ziemlich unscheinbare, bis weinrote Ätherschicht. Allerdings zeigt diese gleichzeitig eine kräftige, violettblaue, der Wasser- teil eine starkgrüne Fluoreszenz, wie sie in gleicher Schönheit bei Glucuronsäure nicht beobachtet werden. — Wesentlich geändert wird das Ergebnis der Probe, wenn man die Lösung der Lyxuronsäure kurze Zeit mit stark verdünntem Alkali in Berührung bringt. Man gewinnt dann häufig eine ätherische Schicht von ähnlich leuchtender roter oder blauerter Farbe wie bei Glucuronsäure.

Derivate: **Phenylhydrazinverbindung des Lyxuronsäure-phenylosazons** $C_{23}H_{26}O_4N_4$ (450,38). Enthält 18,48% N. — Mikroskopisch oft büschelförmig vereinigte, feine gebogene Nadelchen von sehr heller, rein gelber Farbe. Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 164° unter Aufschäumen zu einer rotbraunen Flüssigkeit. — Es löst sich nur wenig in heißem Wasser, ebenso in den meisten übrigen Lösungsmitteln, beträchtlich aber in Pyridin und recht leicht in 60 proz. Alkohol. — Besonders leicht löst es sich in warmem Phenylhydrazin und kann daraus durch etwas Essigsäure wieder unverändert abgeschieden werden. Als Salz wird es von Mineralsäuren sofort unter Rotbraunfärbung, von Alkalien unter Braunfärbung verändert. — Selbst Essigsäure verwandelt schon in der Kälte in das Osazon der freien Lyxuronsäure. — Das Präparat enthält lufttrocken 2 Mol. Wasser, die bei 12 mm Druck völlig entweichen, besitzt die Zusammensetzung $C_{17}H_{18}O_4N_4$ (342,27) und enthält 16,36% N. Das freie Osazon bildet mikroskopisch steife Nadeln, die meist wetzsteinartig abgeflacht sind. Beim raschen Erhitzen schmelzen sie gegen 170° (korr.) unter völliger Zersetzung. — Sie lösen sich ziemlich leicht in heißem Eisessig, Alkohol, auch Aceton, sehr schwer in Wasser. — Mit Phenylhydrazin wird in der Kälte die Phenylhydrazinverbindung zurückgebildet.

Verbindung mit asymmetrischem Benzyl-phenyl-hydrazin. — $C_{31}H_{34}O_5N_4 + H_2O$. Das Wasser läßt sich im Hochvakuum bei 36° nicht entfernen und bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. — Kaum gefärbte, mikroskopisch feine Nadelchen. Schmilzt nach vorhergehender Färbung nicht ganz scharf bei $88-89^\circ$ und schäumt wenige Grade höher auf. Löst sich leicht in Alkohol, Methylalkohol, warmem Essigäther, warmem Benzol und Chloroform, schwer in Äther, sehr schwer in Petroläther und Wasser. — Von verdünnten Mineralsäuren und Alkalien wird sofort zersetzt. Unreinere Präparate zersetzen sich schon im Laufe eines Tages vollständig.

Verbindung mit p-Bromphenyl-hydrazin¹⁾ $C_{17}H_{18}O_5N_4Br_2$ (518,11). Enthält 10,80% N und 30,85% Br. — Leuchtend gelbes Krystallpulver. — Enthält lufttrocken 2 Mol. Wasser, die bei 100° unter 12 mm verlorengehen. — Sintert nach vorheriger Verfärbung von 200° an und zersetzt sich völlig bei 204° (unkorr.). Mikroskopische Prismen oder flache Nadeln, schwer löslich in Benzol, Chloroform, Essigäther und Wasser, viel leichter dagegen in Gemischen von Wasser mit Essigsäure, Alkohol, Aceton und besonders Pyridin.

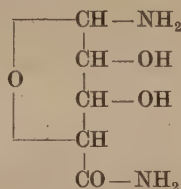
Tetraacetat des d, l-Lyxuronsäure-amids²⁾ $C_{13}H_{17}O_9N$. Enthält 4,23% N. — Fügt man zur Aufschlammung von 20 g fein gepulvertem, reinen Schleimsäureamid in 250 ccm Wasser in dünnem Strahl unter Umschütteln 100 ccm n-Natronlauge (1 Mol.), so geht die Säure ganz oder doch zum allergrößten Teil in Lösung. Weiter gibt man nacheinander 1 ccm Eisessig,

¹⁾ Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1378 [1921].

²⁾ Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1372 [1921].

4 ccm einer 1 proz. Lösung von Eisenacetat, 0,4 g Ferrosulfat und 24 ccm starkes Wasserstoff-superoxyd (30 Gew.-Proz., etwa 2 Atome Sauerstoff) zu. — Beim Erwärmen auf 45° setzt rasch eine lebhaft Gasentwicklung und gleichzeitig langsame Temperaturerhöhung ein, die schließlich durch gelinde Kühlung derart gemäßigt wird, daß 55° nicht überschritten werden. Nach 10—15 Minuten ist meist die Hauptreaktion beendet und die schwach gelbbraune Flüssigkeit färbt sich braunviolett. Nach dem Abkühlen wird mit 95 ccm n-Schwefelsäure oder einer entsprechenden Menge stärkerer Säure versetzt, unter vermindertem Druck stark eingeeengt und nach der Filtration von etwas Schleimsäureamid bei höchstens 40° völlig eingedampft. Es hinterbleiben stark gefärbte, teilweise krystallinische Krusten. — Neben viel Glaubersalz und anderen Produkten enthalten sie verschiedene Stoffe, die Fehlingsche Lösung reduzieren. Daraus läßt sich das Tetraacetat durch Erwärmen des möglichst entwässerten Rückstandes mit 80 ccm Essigsäureanhydrid und 3 ccm konz. Schwefelsäure im lebhaft siedenden Wasserbad isolieren. — Nach 5 Minuten kühlt man ab, versetzt mit $\frac{1}{2}$ l kaltem Wasser und gießt die rasch entstehende klare, aber dunkelbraune Lösung ab. — Ist die Operation geglückt, so tritt nach wenigen Minuten Abscheidung mikroskopischer farbloser Nadelchen oder Prismen ein. — Ausbeute bis zu 4 g. — Zur Reinigung genügt einmalige Krystallisation aus der 10fachen Menge siedenden Eisessig, wobei die Abscheidung durch Wasserzusatz vervollständigt werden kann. — Sintert bei raschem Erhitzen von 170° an, färbt sich weiterhin braun und schmilzt gegen 217° (korr.) zu einer Flüssigkeit, die langsam Gas entwickelt. Schwer löslich in siedendem Wasser, etwas leichter in heißem Alkohol, Essigäther, Aceton, Benzol und Chloroform.

Osimin des d-l-Lyxuronsäure-amids¹⁾



Übergießt man 5 g Tetraacetat des dl-Lyxonsäure-halbamids mit 50 ccm Methylalkohol, der bei 0° mit Ammoniakgas gesättigt ist und schüttelt im geschlossenen Gefäß, so erfolgt unter tiefer Violettfärbung nach 15—20 Minuten klare Lösung und nach 1½ Stunden beginnt die Abscheidung glasglänzender, harter Krystalle, die sich über Nacht noch auf 2—2,2 g vermehren. Durch Auflösung in der 5fachen Menge kochendem Wasser, sofortige Abkühlung und langsamen Zusatz von Methylalkohol erhält man sie farblos. — Große schiefe, vierseitige Tafeln, die flusspatartig durcheinander gewachsen sind. Die Salze bilden sich beim Lösen des Osimins in verdünnten Säuren und krystallisieren entweder direkt oder nach allmählichem Zusatz von Alkohol in gut ausgebildeten Formen. — Das **Chlorhydrat** $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ (198,58) bildet schöne sechsseitige Tafeln oder zweiseitig schiefe abgeschnittene Prismen, die sich beim raschen Erhitzen von 140° an zunehmend braun färben und dann gegen 158° unter Aufschäumen zersetzen. Das **Sulfat** $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (422, 34) bildet längliche sechsseitige Blätter, die sich beim Erhitzen ähnlich wie das Chlorhydrat verhalten. — Gegen warme Mineralsäuren ist das Osimin recht empfindlich und spaltet damit rasch Ammoniak ab. Mit Phenylhydrazin erhält man das Osazonsalz der Lyxuronsäure. Fehlingsche Lösung wird in der Hitze recht kräftig reduziert.

Aldehydsäuren der C₆-Reihe.

d-Glucuronsäure (Bd. II, S. 517; Bd. VIII, S. 271).

Vorkommen: Im wässrigen Auszug der grünen Erbse²⁾. Im Savoyerkohl³⁾. Bei der therapeutischen Behandlung der Leukämie mit Benzol trat Glucuronsäure in vermehrter Menge auf⁴⁾.

¹⁾ Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1372 [1921].

²⁾ Ernst Busolt, Journ. f. Landwirtschaft **64**, 357—364 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1008.

³⁾ Ernst Busolt, Journ. f. Landwirtschaft **62**, 117 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 574.

⁴⁾ H. Borutta u. E. Stadelmann, Biochem. Zeitschr. **61**, 372—386 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2067.

In den eingeengten entweißten Blutproben von Gesunden, Diabetikern und Nephritikern wurde stets eine positive Naphtoresorcinprobe erhalten. — Den stärksten Ausfall der Reaktion ergeben die Nephritiker im Stadium der Azotämie. Im Blute einiger Diabetiker war die Probe auffallend schwach¹⁾. Die früheren Befunde Stepps²⁾, wonach bei gewissen Fällen von Diabetes die Naphtoresorcinprobe schwächer ausfällt, als bei Gesunden, konnte an größerem Material bestätigt werden³⁾.

Bildung: Aus dem Nasenscheidewandknorpel von Rindern hergestelltes Chondrosin wurde der Reduktion mittels Na-Amalgams unterworfen. Dabei resultierte d-Glucuronsäure⁴⁾.

Cis-Chinit- und Cyclohexanol rufen nach oraler Darreichung bei Kaninchen eine auffallende Vermehrung der Ätherschwefelsäuren unter gleichzeitigem Auftreten von Glucuronsäure im Harn hervor⁵⁾.

Nachweis: Nach Neuberg und Schewket⁶⁾ kann Glucuronsäure schon in wenigen Kubikzentimetern Harn dadurch leicht nachgewiesen werden, daß bei saurer Reaktion die gepaarten Glucuronsäuren durch alkoholhaltigen Äther extrahiert und im Rückstand des Ätherextraktes mit Hilfe von Orcin und Naphtoresorcinprobe erkannt werden. Das Verfahren ist auch bei Gegenwart von Zucker anwendbar⁷⁾.

Die Tollenssche⁸⁾ Reaktion wurde von Neuberg und Saneyoshi⁹⁾ bestätigt, aber ist nur beim Ausschütteln des Farbstoffes mit Benzol spezifisch. Mit Äther und Chloroform geschüttelt reagieren auch einige Monosaccharide. Störende Kohlenhydrate müssen zunächst beseitigt werden; nachdem Glucuronsäure durch basisches Bleiacetat gefällt wird, so beruht ihre Abtrennung auf dieser Tatsache. Jedenfalls müssen mehrere Versuche ausgeführt werden (Tabelle!)¹⁰⁾.

Nachweis von Glucuronsäure im Blut. 0,3—0,5 der eingeengten, mit Phosphorwolframsäure entweißten Lösung werden mit einigen Körnchen Naphtoresorcin versetzt, die gleiche Menge konzentrierter oder 25 proz. Salzsäure zugefügt und etwa $\frac{1}{2}$ Minute gekocht. Nach dem Abkühlen wird der gebildete Farbstoff mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird dabei blauviolett, während die wässrige Flüssigkeit eine grüne Fluoreszenz zeigt¹⁾.

Nachweis von Glucuronsäure im menschlichen Blut mit der Orcin- und der Naphtoresorcinprobe¹¹⁾.

Die Goldschmidtsche Probe mit α -Naphthol ist für Glucuronsäure nicht beweisend bei Gegenwart von Nitrat und Nitrit, während die Reaktion mit Naphtoresorcin durch diese nicht beeinflusst wird¹²⁾.

Es ist daher empfehlenswert, den Harn vor der Polarisierung mit Bleiessig zu versetzen, um die Entfernung der gepaarten Glucuronsäuren sicher zu bewirken¹³⁾.

Physiologische Eigenschaften: Bei subcutaner Injektion der Glucoside einiger Terpenalkohole erscheinen im Harn die entsprechenden Glucuronsäuren. Im Blut findet sich neben dem Glucosid die entsprechend gepaarte Glucuronsäure. Es tritt also eine direkte Oxydation ein. Diese Beobachtung spricht für die Richtigkeit der von Sundvik sowie von E. Fischer und Piloty aufgestellten Theorie der Bildung der gepaarten Glucuronsäuren im Organismus.

¹⁾ Wilhelm Stepp, Zeitschr. f. physiol. Chemie **107**, 264 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 98.

²⁾ Wilhelm Stepp, Zeitschr. f. physiol. Chemie **107**, 264 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 98; Wilhelm Stepp und Zambusch, Deutsch. Arch. f. klin. Med. **134**, 112 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 504.

³⁾ Wilhelm Stepp und Diebschlag, Deutsch. Arch. f. klin. Med. **136**, 66 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 192.

⁴⁾ P. A. Levene u. F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **15**, 69—70 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 786.

⁵⁾ Yomoshi Sasaki, Act. Schol. Medic. Univ. Kioto **1**, 413 [1916]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 496.

⁶⁾ Neuberg u. Schewket, Biochem. Zeitschr. **44**, 502 [1912].

⁷⁾ Omer Schewket, Biochem. Zeitschr. **55**, 4—6 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1430.

⁸⁾ B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1788 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 448.

⁹⁾ Neuberg u. Saneyoshi, Biochem. Zeitschr. **36**, 56 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1609.

¹⁰⁾ A. W. van der Haar, Biochem. Zeitschr. **88**, 205—212 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 475.

¹¹⁾ E. Diebschlag, Virchows Archiv f. Anat. u. Physiol. **230**, 179 [1921]; Ref.: Ber. ges. Physiol. **7**, 319 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 434.

¹²⁾ G. Sebastiani, Policlinico **27**, 149—173 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 9.

¹³⁾ Julius Franzos, Zeitschr. Allg. Osterr. Apoth.-Ver. **53**, 433—434 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 392.

Im gleichen Sinne ist die Beobachtung zu werten, daß die Menge der gepaarten Glucuronsäuren größer ist bei Zufuhr des Glucosids als bei Zufuhr von freiem Paarling¹⁾.

Das Natriumsalz wird durch Hefepräparate weniger energisch zersetzt als glucuronsaures Kalium; Methylenblau bringt diese Zersetzung zum Stillstand²⁾. Wird nach parenteral-subcutaner und intravenöser Verabreichung von Hund und Kaninchen quantitativ in kurzer Zeit wieder ausgeschieden. Daher kann es nicht das erste Oxydationsprodukt beim Abbau der Glucose sein. Auch andere Kohlenhydratsäuren scheinen im Organismus schwer verbrennbar zu sein³⁾. Nach Einnahme von 0,5 g Campher in Oblaten steigt die Glucuronsäuremenge im Harn von 30 mg pro Liter auf 80 mg pro Liter für etwa 12—20 Stunden. Nach Einnahme von 1 g Campher in Gelatine kapseln steigt sie für 4—10 Stunden auf 80 mg pro Liter und sinkt dann auf 40 mg für weitere 10 Stunden, nach subcutaner Injektion von 1 g Campher steigt die Ausscheidung im Laufe von 2 Stunden auf 80 mg pro Liter und bleibt 24 Stunden auf dieser Höhe. — Für die Prüfung der Leberfunktion gibt man 0,5 g Japancampher in Gelatine kapseln per os und bestimmt im Harn die Glucuronsäure nach Grimbert und Bernier oder nach Roger⁴⁾.

Über die Glucuronsäurewerte nach Verfütterung von β -Naphthylamin siehe Engel⁵⁾.

Derivate: Diphenylmethandiphenylhydrazon des Glucuron⁶⁾. Aus den Komponenten in essigsaurer Lösung. Mikroskopische Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 163–164° unter Zersetzung.

Gepaarte Glucuronsäuren (Bd. II, S. 521; Bd. VIII, S. 275).

Phloroglucinglucuronsäure $C_{12}H_{16}O_{10}$. Im Harn von Kaninchen, die per os Phloroglucin erhalten. — Das Kaliumsalz $K \cdot C_{12}H_{15}O_{10}$ krystallisiert aus Essigsäure in Prismen, ist schwerlöslich in kaltem Wasser und zeigt $[\alpha]_D = -80,82^\circ$ (0,219 g in 15 ccm Wasser). — Wird durch Emulsion nicht angegriffen⁷⁾.

Wird sie der Einwirkung von Organsäften aus Leber, Milz und Niere vom Rind, Kaninchen, Hund und Huhn unterworfen, so erfolgt in allen Fällen eine Spaltung der Phloroglucinglucuronsäure. Rinderblut, Hundeblut, gekochte Organsäfte zeigten eine solche Wirkung nicht, die demnach von enzymatischer Natur sein muß⁸⁾.

Die kleinste beim Hund noch Diabetes verursachende Dose ist 0,1 g⁹⁾.

Orcinglucuronsäure. Wird sie der Einwirkung von Organsäften aus Leber, Milz und Niere vom Rind, Kaninchen, Hund und Huhn unterworfen, so erfolgt in allen Fällen eine Spaltung der Orcinglucuronsäure. Rinderblut, Hundeblut, gekochte Organsäfte zeigten solche Wirkung nicht, die demnach von enzymatischer Natur sein muß⁸⁾.

Gepaarte Glucuronsäure der o-Benzylbenzoesäure¹⁰⁾. Entsteht nach subcutaner Eingabe von Hydrobenzoin, Desoxybenzoin, Benzoin und Benzil. — Zur Isolierung der Säure wird der mit 5 proz. Schwefelsäure versetzte Harn mit Wasserdampf destilliert und das Destillat ausgeäthert. Der aus Benzol umkrystallisierte Ätherrückstand schmilzt bei 114°¹⁰⁾.

o-Benzylbenzoyl-glucuronsäure¹⁰⁾. Scheidet sich im Harn nach Eingabe von Hydrobenzoin. — Läßt sich nach dem üblichen Verfahren über die Bleisalze in Form zerfließlicher kubischer Krystalle isolieren. — 0,964 g, gelöst in 25 ccm Wasser zeigen in 2 dm-Rohr $[\alpha]_D^{20} = +3,15^\circ$. — Die Säure ist gegen Kaulquappen sehr wenig toxisch.

Diphenyläthanolglucuronsäure¹⁰⁾ $C_6H_5 \cdot CH_2 - CH(O \cdot C_6H_5O_6) \cdot C_6H_5$. Entsteht im Organismus nach Eingabe von Dibenzyl. —

¹⁾ Juho Härmäläinen, Skand. Arch. f. Physiol. **30**, 187—190 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1319.

²⁾ W. Palladin u. E. J. Lowtschinowskaja, Bull. Acad. St. Pétersbourg **1914**, 749—760 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 424.

³⁾ Johannes Biberfeld, Biochem. Zeitschr. **65**, 479—496 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1245.

⁴⁾ M. Chiray u. E. Caille, Bull. et mém. de la soc. méd. des hôp. de Paris **37**, 383—395 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1081.

⁵⁾ Engel, Centralbl. f. Gewerbehyg. u. Unfallvergütung **8**, 81 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 495.

⁶⁾ Ernst Zerner u. Rudolfine Waltuch, Monatsschr. f. Chemie **35**, 1025—1036 [1915].

⁷⁾ Yoshita Sera, Zeitschr. f. physiol. Chemie **90**, 258 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1932.

⁸⁾ Yoshita Sera, Zeitschr. f. physiol. Chemie **92**, 261—275 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1277.

⁹⁾ S. Fromm, Beitr. Phys. **1**, 287—312 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1048.

¹⁰⁾ Ernst Sieburg u. Erich Harloff, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 195 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 565.

Indoxylglucuronsäure. Gewonnen aus dem Harn eines Hundes und eines Kaninchens, denen Traubenzucker und Indol verabreicht war, in Form des Ba-Doppelsalzes von ihr und Indoxylschwefelsäure.

Aus Wasser Nadelchen, zu konzentrischen Drusen angeordnet, in trockenem Zustande als schwach gelbgraues Pulver, in Wasser klar mit hellgelber Farbe löslich. $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser (0,0919 g in 4 ccm) nach 1 Stunde = $-54,9^\circ$, nach 24 Stunden = -39° .

Zusammensetzung des Bariums Salzes: $(C_8H_6N \cdot O \cdot C_6H_8O_6)_2Ba + (C_6H_8N \cdot O \cdot SO_3)_2Ba + 2H_2O$, vermutlich $C_8H_6N \cdot O \cdot C_6H_8O_6 \cdot Ba \cdot SO_3 \cdot O \cdot C_6H_8N + H_2O$ ¹⁾.

Optisch aktive Aldehydschleimsäure.²⁾

Mol.-Gewicht: 194.

Zusammensetzung: 37,11% C; 5,19% H; 57,70% O. $O \cdot C_6H_{10}O_7$.

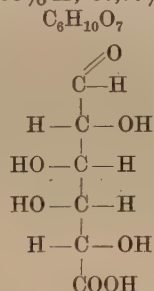
Darstellung: Aus Citronensaft wird das Ba-Salz $Ba(C_6H_6O_6)_2$ gewonnen; löslich in Wasser, daraus durch Alkohol fällbar.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Lösung ist rechtsdrehend und gibt die Reaktionen der Glucuronsäure mit Naphthoresorcinreagens (Tollens) und mit Phloroglucin und Orcin. Bei der Oxydation der freien Säure entsteht aber Schleimsäure.

d-Galakturonsäure.³⁾

Mol.-Gewicht: 194.

Zusammensetzung: 37,11% C; 5,19% H; 57,70% O.



Bildung: Bei der Hydrolyse der Tetra-Galakturonsäure, am besten durch 2stündiges Erhitzen mit 1proz. Oxalsäurelösung auf 2—3 Atm. Überdruck.

Eigenschaften: Konnte bisher nur als wasser- und alkohollöslicher, sauer reagierender und schwach rechtsdrehender Sirup gewonnen werden, aus dem kein krystallisierendes Anhydrid abzuscheiden war. Reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte sehr stark. Läßt man Galakturonsäurelösungen mit Brom gesättigt bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich meist schon am nächsten Tage beträchtliche Mengen reiner Schleimsäure aus. Schneller und günstiger erfolgt die Oxydation, wenn man die Lösungen im geschlossenen Rohr etwa 5—6 Stunden mit überschüssigem Brom auf 100° erhitzt. Ausbeute 60—70%. Sie gibt alle, für die Glucuronsäure charakteristischen Reaktionen, wie die Abspaltung von Furfural beim Erhitzen mit Säuren, ferner die Orcin-, Resorcin- und Phloroglucinreaktion und besonders auch die Naphthoresorcinreaktion. Erhitzt man die Lösung von Galakturonsäure in der von Tollens angegebenen Weise mit Naphthoresorcin und Salzsäure eine Minute zum Kochen, so färbt sie sich dunkelbläulich, und es scheidet sich eine blauschwarze ölige Verbindung ab, die mit rot- bis blauvioletter Farbe in Äther übergeht. Die Färbung schlägt auf Zusatz von Alkohol zu der ätherischen Schicht in Dunkelblau um. Diese Auszüge zeigen ebenfalls die für die Glucuronsäure charakteristische breite Bande vom Gelb bis zum Grün im Spektrum. Die Galakturonsäure ist mit Bleiessig fällbar und gibt mit gesättigtem Kalk- und Barytwasser schwerlösliche basische Salze, während die neutralen Salze sich im Wasser und zum Teil auch

¹⁾ Carl Neuberg u. Erwin Schwenk, Biochem. Zeitschr. **79**, 383—388 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 759.

²⁾ M. L. Suarez, Chem.-Ztg. **41**, 87 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 634.

³⁾ Felix Ehrlich, Chem.-Ztg. **41**, 197 [1919]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 855.

im Alkohol lösen. Im Gegensatz zu Glucuronsäure konnten aber keine schwerlöslichen und krystallisierbaren Phenylhydrazinderivate erhalten werden.

Derivate: Cinchoninsalz $C_6H_{10}O_7$, $C_{19}H_{22}N_2O$, die einzige Verbindung, die krystallisiert und analysenrein gewonnen werden konnte. Ist in Alkohol leicht, in Wasser etwas schwerer löslich. Krystallisiert aus Wasser in feinen, rhombisch zugespitzten Nadelchen. Das Salz schmilzt langsam erhitzt scharf bei 158° unter Rotbraunfärbung und hat in wässriger Lösung die spezifische Drehung $[\alpha]_D = +134^\circ$.

Tetragalakturonsäure.¹⁾



Vorkommen: Aus dem Schleime schleimfauler Rüben wurde ein Stoff hergestellt, mit der Formel $C_{24}H_{30}O_{25}CaMg$; es ist das Ca-Mg-Salz der Tetragalakturonsäure Ehrlichs²⁾.

Darstellung: Wird bei der alkalischen Hydrolyse der Pektinsäure gewonnen (s. d.).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphes farbloses Pulver. Löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Mineralsäuren. Die Säure ist besonders durch ihr Gallert- und Schleimbildungsvermögen und ihre sehr hohe spezifische Drehung ausgezeichnet, die in schwach alkalischen Lösungen $[\alpha]_D = +270^\circ$ beträgt. Die Tetra-Galakturonsäure besitzt eine Acidität, die ungefähr viermal so stark ist, wie die der Pektinsäure. Daraus läßt sich folgern, daß die Säure vier freie Carboxylgruppen enthält, was durch Titration gegen Phenolphthalein bestätigt wird. Da bei der Aufspaltung der Säure ihre Acidität nicht zunimmt und die ungespaltene Verbindung Fehlingsche Lösung in der Hitze nur verhältnismäßig schwach reduziert, so scheint der Wasseraustritt aus dem Komplex der 4 Mol. Galakturonsäure nicht zwischen den Aldehyd- und Hydroxylgruppen erfolgt zu sein. Die Tetra-Galakturonsäure gibt alle Farbenreaktionen der Pentosen und der Glucuronsäure sehr stark. Liefert bei der Oxydation zu 70% ihres Gewichtes und mehr reine Schleimsäure. Durch Hydrolyse läßt sie sich glatt aufspalten zu d-Galakturonsäure. Sie stellt höchstwahrscheinlich die Muttersubstanz der Pektinsäure und überhaupt der Pektinstoffe dar.

¹⁾ Felix Ehrlich, Chem.-Ztg. **41**, 197 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 855.

²⁾ Leopold Radlberger, Öster.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. **47**, 290—293 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 759.

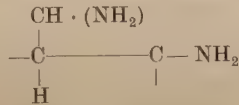
Stickstoffhaltige Kohlenhydrate.

Von

Géza Zemplén-Budapest.

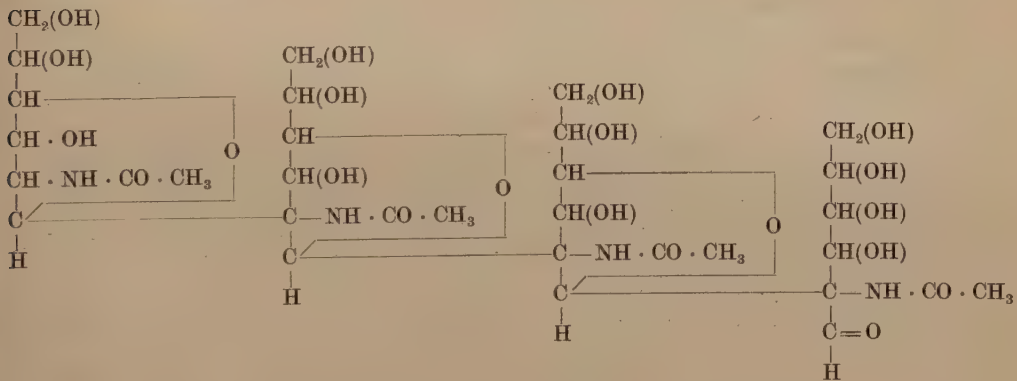
Chitin (Bd. II, S. 526; Bd. VIII, S. 280).

Konstitution: Die Tatsache, daß das Lykoperdin und Chitosan dieselbe Jodreaktion und die Salze der beiden Substanzen sehr ähnliche charakteristische Krystallform zeigen, läßt vermuten, daß den beiden, und auch dem Chitin ähnliche Konstitution zukommt. — Man könnte sich vorstellen, daß im Chitosan oder Chitin eine Bindungsweise



vorhanden ist. Tatsächlich konnten Kotake und Sera¹⁾ aus dem Chitin durch Säurehydrolyse, dann Phosphorwolframsäurefällung eine geringe Menge Substanz erhalten, welche ebenso gut wie Lykoperdin eine schöne Biuretreaktion gibt.

Wenn nun 4 Glucosaminmoleküle, welche an jeder Aminogruppe acetyliert sind, derart wie im Lykoperdin, miteinander verbunden sind, so lautet die Strukturformel für Chitin mit größtem Vorbehalt:



Die Formel läßt sich mit einer kleinen Umgestaltung auf größere Moleküle mit mehreren Glucosamingruppen abändern. — Diese Konstitutionsformel stimmt mit der von Brach²⁾ bestimmten kleinsten Formel des Chitins überein.

Nach Schmiedeberg³⁾ ist genuines tierisches Chitin wahrscheinlich Hexaacetyltetra-glucosamin $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_{23} + \text{H}_2\text{O}$, aus dem die anderen bei der Darstellung durch Abspaltung von Acetylgruppen hervorgehen.

¹⁾ Yashiro Kotake u. Yoshita Sera, Zeitschr. f. physiol. Chemie **88**, 72 [1913].

²⁾ H. Brach, Biochem. Zeitschr. **38**, 468 [1918].

³⁾ O. Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **87**, 74 [1920]; Chem. Centralbl.

Vorkommen: Bei Anwendung der Methode von van Wisselingh¹⁾ konnte bei Bakterien weder Chitin noch Cellulose nachgewiesen werden. Die Zellwand von *Bact. xylinum* besteht aus Cellulose²⁾.

Die Larven von *Gastrophilus equi* (Clark) enthielten Chitin in 100 g Trockensubstanz am 17. Januar 1921 5,1 g, am 1. Februar 1912 6,8 g, am 15. März 1912 6,5 g, am 7. Juni 1912 9,0 g³⁾.

Die Larven von *Chironomus spec.* enthielten Chitin 3,87% der Trockensubstanz³⁾.

Nachweis und Bestimmung: Zum Nachweis von Chitin wird mittels einer Platinöse etwas Material in 50proz. KOH gebracht und im Einschmelzröhrchen langsam auf 160° erhitzt. Darauf wird der Inhalt mit Alkohol vermischt und zentrifugiert. Der Niederschlag wird mit absolutem Alkohol ausgewaschen, mit Wasser behandelt und mit J + KJ und verdünnter H₂SO₄ auf Chitosan geprüft¹⁾.

Statt der Vorschrift von Wisselingh⁴⁾ kann man so arbeiten, daß man die Objekte auf offener Flamme im Becherglase in konz. siedender KOH 20—30 Minuten erhitzt. Dieses Erhitzen auf 110° genügt um die Umwandlung in Chitosan zu bewirken und rotviolette Färbung, mit J—KJ zu erhalten⁵⁾.

Physiologische Eigenschaften: Es wurde festgestellt, daß bei Insekten die Chitinmenge proportional der Ausdehnung der absondernden Oberfläche ist. Demnach ist die Größe der Insekten der Faktor, welcher unter sonst gleichen Bedingungen die Menge des ausgeschiedenen Chitins bestimmt⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Chitin läßt sich durch Säurehydrolyse eine geringe Menge Substanz erhalten, welche wie das Lykoperdin eine schöne Biuretreaktion gibt, wie dies folgender Versuch zeigt⁷⁾: 50 g Chitin werden mit 1500 ccm 35proz.-Schwefelsäure 3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, wobei nur ein kleiner Teil des Chitins gelöst wurde. Die Lösung wurde auf 5proz. Schwefelsäure gebracht und mit Phosphorwolframsäure gefällt. Das vom gereinigten Phosphorwolframat — wie bei der Darstellung des Lykoperdins beschrieben — gewonnene Sulfat krystallisiert in kuglig oder mehr oder weniger quadratisch gruppierten Nadeln. — Es wurde in wenig Wasser gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Die Lösung gab Biuret- und Reduktionsprobe, aber keine Jodreaktion.

Chitosan (Bd. II, S. 534; Bd. VIII, S. 281).

Besprechung der Literatur über Chitosan⁸⁾.

Konstitution: Nach Schmiedeberg⁹⁾ ist vielleicht Chitosan ein Übergangsprodukt zwischen Chitin und Hyaloidin, aus 4 Mol. Glucosamin und 2 Mol. Essigsäure bestehend.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bei Einwirkung von gasförmigem N₂O₃ auf in Wasser suspendiertes Chitosan, geht dieses vollständig in Lösung; diese enthält aber keine einheitliche Zuckerart, sondern wahrscheinlich ein Gemenge reduzierender Aldohexosen. Ein aus dieser Lösung erhaltenes Osazon zeigte sich verschieden von Glucosazon durch Schwerlöslichkeit in Pyridin + Alkohol, Unlöslichkeit in absol. Alkohol und Essigsäure; dagegen

¹⁾ van Wisselingh, Pharm. Weekblad **53**, 1069—1078, 1102—1107 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 522.

²⁾ D. H. Wester, Pharm. Weekblad **53**, 1183—1185 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 622.

³⁾ Gustav Adolf v. Kemnitz, Zeitschr. f. Biol. **67**, 129—244 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 889.

⁴⁾ van Wisselingh, Folia microbiol. **3**, Heft 3; Chem. Centralbl. **1915**, II, 98.

⁵⁾ V. Vouk, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **33**, 413—415 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 386.

⁶⁾ L. Bounouse, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **157**, 140—142 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 979.

⁷⁾ Yashiro Kotake u. Yoshita Sera, Zeitschr. f. physiol. Chemie **88**, 72 [1918].

⁸⁾ Hermann Brunswik, Biochem. Zeitschr. **113**, 111—124 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 891.

⁹⁾ O. Schmiedeberg, Archiv f. experim. pathol. u. Pharmakol. **87**, 74 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 632.

identisch mit dem nach Tiemann aus dem von Chitosan aus gewonnenen Glucosamin erhältlichen Osazon, das demnach als Chitosazon anzusprechen ist¹⁾.

Pilzzellstoff (Pilzcellulose, Fungin).

Vorkommen: Der Kern des Fruchtkörpers der Trüffelart *Elaphomyces hirtus* enthält lufttrocken 85,69% organische Substanz, in welcher 7,43% Pilzcellulose enthalten ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ist ein in verdünnten Säuren und Alkalien sehr wenig lösliches Pulver, das mit 30% H_2SO_4 Glucose liefert. Es enthält 2,28% Stickstoff²⁾.

Auf Pilzzellstoff wirkt ClO_2 in wässriger Lösung nicht ein, wohl aber auf Inkrusten, weshalb ClO_2 zur inkrustenfreien Darstellung von Pilzzellstoff geeignet ist³⁾.

Mykose.

Aus dem in Wasser löslichen Teile des alkoholischen Auszuges von *Leuzites sepiaria* Sw. wurde Mykose erhalten. Der Alkoholauszug aus *Panus stypticus* Bull. gibt ein Gemisch von Mannit und Mykose. Der Alkoholauszug aus *Exidia auricula* Indae Tr. enthält Mykose⁴⁾.

Mycetid.

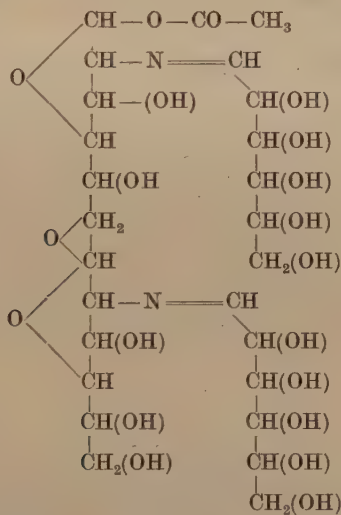
Erhalten durch Fällung mit Alkohol aus der wässrigen Lösung von *Panus stypticus* Bull.⁵⁾.

Hyaloidin.⁵⁾

Mol.-Gewicht: 696,52.

Zusammensetzung: $C_{26}H_{46}O_{20}N_2$.

Konstitution vielleicht:



¹⁾ Walter Armbrrecht, Biochem. Zeitschr. **95**, 108 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 375.

²⁾ G. Issoglio, Gazz. chim. ital. **47**, 31—48 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 38.

³⁾ Erich Schmidt u. Erich Graumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1860 bis 1873 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1473.

⁴⁾ Julius Zellner, Monatshefte f. Chemie **38**, 319—330 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 1043.

⁵⁾ O. Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **87**, 1 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 634.

Hyaloidin wird nach Schmiedeberg die biuretfreie Muttersubstanz der in verschiedenen Eiweißkörpern — Eieralbumin, Ovomucoid, Fibrin, Ovarialmucoid und Mucin — enthaltenen reduzierenden Bestandteile, welche schon früher in unreinem, eiweißhaltigem Zustande von anderen Forschern als tierisches Gummin und Dextrin beschrieben worden sind.

Vorkommen: Im Protomucoidin 88,60—96%, im Submaxillarmucin 43,2%, im Sputum mucin 42%, im Albuminmucoid 29,8%, in Ascitesmucoid 28,6%, im Ovomucoid 26,5%, im Seromucoid 17,7%¹⁾.

Darstellung: Käufliches Eieralbumin wird in Wasser gelöst, die Lösung nach dem Absetzen von unlöslichen Beimengungen abgesehen, im Dampfstrom koaguliert, die Flüssigkeit vom Koagulum abgetrennt und letzteres ausgekocht. — Aus Filtrat und Waschwasser läßt Ovomucoid sich isolieren. — Das Koagulum wird in 2—3proz. Kalilauge bei Zimmertemperatur bis zur völligen Lösung stehen gelassen, der Kaliumhydroxydgehalt auf 10% erhöht und 4 bis 5 Stunden gekocht. Hierbei erfolgt nur eine teilweise Abspaltung des Hyaloidins, ein anderer Teil behält noch die Mucoidinform; ein weiterer wird unter Bildung von Melanoidin zersetzt. Die alkalische Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit Essigsäure angesäuert, der Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen. Das konz. Filtrat wird nach dem Kupfer-Kaliverfahren behandelt und zur Entfernung des Eiweißes mit Alkohol extrahiert, bis dieser farblos oder nur noch schwach violett gefärbt ist. — Die so erhaltenen Kupferverbindungen entsprechen einem Gemenge von Hyaloidin, Mucoidin und Melanoidin.

Zur Abtrennung der beiden letzteren ist ein Trennungsvorgehen mit Bleiacetat ausgearbeitet worden. — Einfacher gelingt die Entfernung derselben mit Wasserstoffsuperoxyd. Die Kupferverbindungen werden in alkalihaltiges Wasser gebracht und jeden halben Tag mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt, bis die blaue Farbe verschwunden und die Flüssigkeit gelb geworden ist. Man säuert dann mit Essigsäure an, fügt etwas Kupferacetat zu und fällt das Hyaloidin mit Kali und Alkohol als Kupferverbindung. Diese wird in wenig Wasser gelöst, nochmals gefällt, dann aus essigsaurer Lösung mit absolutem Alkohol wiederholt umgefällt, bis überschüssiges Kupfer und Kali ausgewaschen sind. Zur Entfernung der Essigsäure wird die Kupferverbindung in möglichst wenig Salzsäure gelöst, etwas Kupferchlorid zugesetzt, mit Alkohol gefällt und mit Alkohol ausgewaschen. — Das Hyaloidin wird so als kupfer- und chlorhaltige Verbindung erhalten. — Dieses ist ein grünlichgelbes Pulver, leicht löslich in Wasser. Die Reaktion ist neutral. Enthält 38,25% C; 5,39% H; 3,33% N; 10,18% Cu und 2,85% Cl entsprechend $C_{26}H_{44}CuN_2O_{20} + 0,3 CuCl_2 + \frac{1}{4} H_2O$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Zusammensetzung der Präparate aus Eieralbumin und Ovarialmucoid ist gleich wie diejenige des Hyaloidins aus Echinokokkenblasen. Die wässrigen Lösungen besitzen ein geringes Reduktionsvermögen gegenüber alkalischen Kupferlösungen, welches sich aber nach Hydrolyse mit Salzsäure erheblich vermehrt, im Mittel 137,39% Kupferoxydul berechnet auf Hyaloidin. Ein aus Schweinemagenmucin dargestelltes Hyaloidin zeigte einen durchschnittlichen Reduktionswert von 135,4. — Am Aufbau des Hyaloidins sind 2 Mol. Glucosamin, 2 Mol. Hexose und 1 Mol. Essigsäure beteiligt. Die Hexosen sind nicht näher definiert. — Fructose kommt nicht vor; am nächsten stehen die unbekannten Hexosen der Glucose, sie sind jedoch nicht vergärbbar. — Die beiden Glucosamingruppen sind ätherartig und die eine ist an dem Aldehyd-Kohlenstoffatom mit Acetyl esterartig verbunden, so daß die Spaltung an diesen beiden Stellen leicht erfolgen kann. — Bei der Einwirkung von Alkalien oder bei langandauernder Pepsinwirkung bildet sich Albumin.

Fibrinhyaloidin.²⁾

Ist mit den gewöhnlichen Hyaloidinen nicht identisch. Es enthält Fructose. Das Atomverhältnis N : C ist 1 : 15,5, die Zusammensetzung $C_{24}H_{48}(C_6H_{11}O_5)_2N_2O_{19} + 5 H_2O$. — Es kommen vermutlich auf 2 Mol. Glucosamin 3 Mol. Hexose, worunter 1 Mol. Fructose ist. 3 Mol. Wasser gehen bei 100° weg. Der Reduktionswert ist 164,85.

¹⁾ O. Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **87**, 31 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 638.

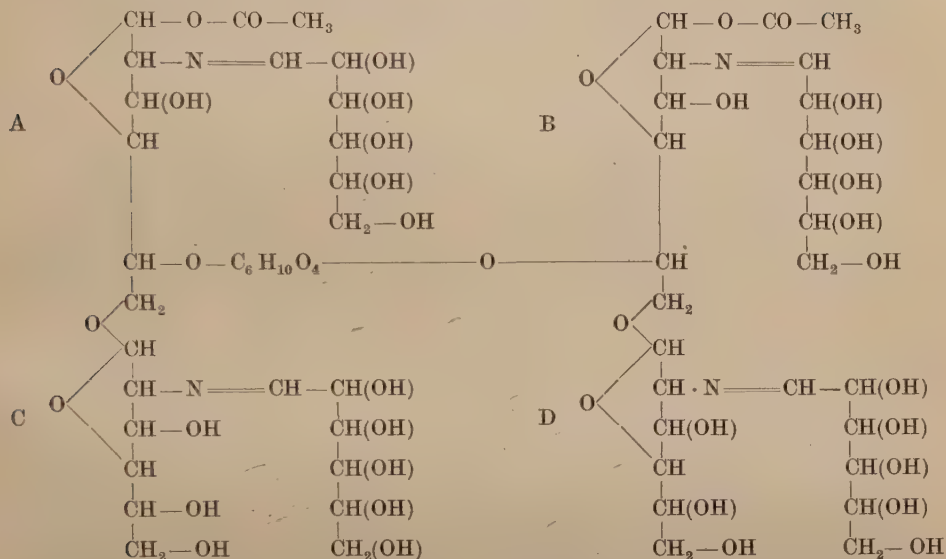
²⁾ O. Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **87**, 1 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 635.

Hexosodihyaloidin.¹⁾

Mol.-Gewicht: 1533,12.

Zusammensetzung: $C_{56}H_{100}N_4O_{44}$.

Soll folgende Konstitution haben:

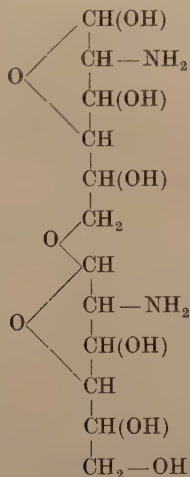


Soll die Muttersubstanz der Chondroitinschwefelsäure bzw. des Chondroitins sein.

Bei der Umwandlung des Hyaloidins in Chondroitin werden die Gruppen A und B in Verbindung miteinander losgelöst und ihre beiden Hexosegruppen zu Glucuronsäure oxydiert. — Die Aldosen C und D werden nach der Abspaltung weiter zersetzt.

Albumin²⁾ (Bd. II, S. 550).

Ein Spaltungsprodukt der Hyaloidine vermutlich folgender Konstitution:



¹⁾ O. Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **87**, 47 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 636.

²⁾ O. Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **87**, 1 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 634.

Darstellung: Alzona¹⁾ schlug bei der Isolierung von Chondroitinschwefelsäure aus Nasensecheidewand, Darm, Magen, Prostata, Blase und Schilddrüse folgenden Weg ein. — Das zerkleinerte Material wird mit 2½ proz. Kalilauge 2 Tage digerieren gelassen, mit Essigsäure neutralisiert, mit Pikrinsäure gesättigt, leicht mit Essigsäure angesäuert, filtriert, der Rückstand ausgepresst und das Filtrat ammoniakalisch gemacht. — Nach Zugabe von etwa 0,5% Chlorkaliumlösung bildet sich ein flockiger Niederschlag, dieser wird abfiltriert, das Filtrat neutralisiert und zur Sirupdicke eingengt. Nach Abtrennung der ausgeschiedenen kristallisierten Salze wird das Filtrat in die etwa doppelte Menge Eisessig gegossen. — Der flockige Niederschlag wird in wenig Wasser gelöst, 2—3 mal aus Eisessig umgefällt. — Schließlich wird mit Alkali neutralisiert, konzentriert und mit Alkohol das Kalium oder Natriumsalz gefällt. — Spuren von Acetat werden durch Kochen mit Alkohol entfernt.

Physiologische Eigenschaften: Chondroitinschwefelsäure wurde in Wasser gelöst mit Sodalösung bis zum Eintritt schwach alkalischer Reaktion versetzt und im Brutschrank der Einwirkung von fäulnisregenden Bakterien unter Zusatz von Nährsalzlösung unterworfen. Im Reaktionsprodukt war Schwefelsäure und Thiosulfat nachzuweisen²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bei der Einwirkung von Mineralsäuren entsteht unter Aufnahme von 6 Mol. Wasser 2 Mol. Chondrosin 2 (C₁₂H₂₁NO₁₁) + 1 Mol. Hexose, + 2 Mol. Essigsäure + 2 Mol. Schwefelsäure.

Aus dem Nasensecheidewandknorpel von Rindern hergestelltes Chondrosin wurde der Reduktion mittels Na-Amalgams unterworfen. Dabei resultierte d-Glucuronsäure. — Durch Erhitzen von Chondrosin mit HNO₃ und Destillieren des Reaktionsproduktes mit HCl wurden geringe Mengen Furfurol erhalten. — Durch Behandlung von Chondrosinchlorhydrat mit AgNO₃ ließ sich die Gegenwart einer freien NH₂-Gruppe im Chondrosinmolekül nachweisen³⁾.

Derivate: Natriumsalz¹⁾ zeigt in einer 0,9885 proz. wässrigen Lösung in 1-dm-Rohr $[\alpha]_D = -29,6^\circ$.

Quecksilbersalz der Chondroitinschwefelsäure⁴⁾. Man dialysiert konzentrierte Lösungen der Alkaligruppe von Chondroitinschwefelsäure mit äquivalenten Mengen Quecksilbersalz und fällt die Lösung mit organischen Lösungsmitteln, wie Äther oder Alkohol oder verdunstet die Lösung bei mäßiger Wärme. Weiße Masse, löslich in Wasser. — Die wässrige Lösung wird durch Kalilauge, Natriumcarbonat, Ammoniak, Schwefelammonium nicht gefällt, durch Erhitzen der mit Alkali übersättigten wässrigen Lösung tritt teilweise Reduktion unter Abscheidung von Quecksilber ein.

Kupfersalz der Chondroitinschwefelsäure⁴⁾. Die Darstellung geschieht wie beim Quecksilbersalz. — Grüne Lamellen, löslich in Wasser.

Silbersalz der Chondroitinschwefelsäure⁴⁾. Die Darstellung geschieht, wie beim Kupfersalz. Die wässrige Lösung liefert mit Alkalien eine braune Lösung.

Chondridin.⁵⁾



Darstellung: Entsteht aus Chondroitinschwefelsäure bei der Spaltung mit Oxalsäure und Bindung der freigewordenen Schwefelsäure mit Bariumoxalat. Die erhaltene Lösung liefert beim Einlaufen in 96 proz. Alkohol einen weißen pulverigen Niederschlag und im Filtrat desselben scheidet sich mit Äther das Chondridin ab.

Eigenschaften: Löslich in etwa 100 Tl. kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. $[\alpha]_D$ in wässriger Lösung + 41°; die wässrige Lösung reagiert schwach sauer; reduziert Fehlingsche Lösung. — Steht dem Schmiedebergschen Chondrosin nahe. — Verhält sich nach der Esterlösung wie eine Aminosäure.

Derivate: Salzsaurer Chondrosinäthylester C₁₂H₂₀O₁₁N · C₂H₅(HCl). — In dem durch Alkoholfällung erhaltenen oben beschriebenen Rohprodukt sind mindestens drei ver-

¹⁾ Federico Alzona, Archiv di Farmacol. speriment. **19**, 221—224 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 156.

²⁾ Carl Neuberg u. Olga Rubin, Biochem. Zeitschr. **67**, 82—89 [1914].

³⁾ P. A. Levene u. F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **15**, 69—79 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 786.

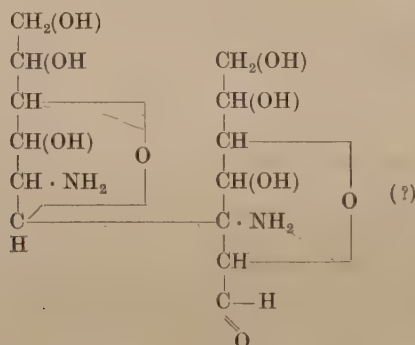
⁴⁾ J. D. Riedel, Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher chondroitinschwefelsaurer Salze. — D.R.P. Kl. 12 p. Nr. 280 974 vom 19. Dez. 1913 (2. Dez. 1914); Chem. Centralbl. **1915**, I, 29.

⁵⁾ Josef Hebling, Biochem. Zeitschr. **63**, 353 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 410.

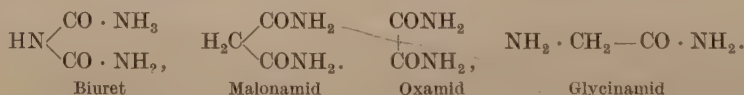
schiedene Körper vorhanden, und zwar Chondridin, dann ein Körper, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, endlich ein dritter Körper, der gut krystallisierte. — Dieser sowie das Chondridin lassen sich leicht in den salzsauren Chondrosinäthylester überführen durch Stehen mit etwa 5% Salzsäure enthaltenden absol. Alkohol. — Aus haarförmigen Nadeln gebildete Büschel, die makroskopisch öfters als Flocken erscheinen. — Zerfließt an der Luft. Im Mittel $[\alpha]_D = +34,8^\circ$. — 1 Mol. des Esters reduziert 5,11 Mol. Kupferoxyd.

Lykoperdin.

Konstitution:



Yashiro Kotake und Yoshita Sera¹⁾ beweisen, daß das Lykoperdin bei der Hydrolyse mit Säuren über 90% Glucosamin und etwa 14% Ameisensäure liefert. — Daraus folgt, daß in seinem Molekül zwei Glucosaminkomplexe und noch eine Gruppe, welche ein Mol. Ameisensäure abspaltet, vorhanden sind. Unter den Reaktionen des Lykoperdins ist die Biuretreaktion besonders bemerkenswert für seine Konstitutionsermittlung. — Nach Schiff²⁾ fällt in allen Verbindungen, in welchen die Gruppen CONH_2 , CSNH_2 , $\text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$ oder CH_2NH_2 zu zweien durch ein Kohlenstoffatom oder ein Stickstoffatom oder direkt miteinander verknüpft vorhanden sind, die Biuretreaktion positiv aus, also in den folgenden Typen:



Da im Lykoperdin zwei $\text{CH} \cdot \text{NH}_2$ -Gruppen vorhandense in können, dürfte man die Biuretreaktion desselben mit der Annahme erklären, daß diese Gruppen im Lykoperdin direkt oder nur durch ein Kohlenstoffatom verknüpft sind.

Lykoperdin ist ein starker Salzbildner und es bildet mit 1 Mol. Schwefelsäure oder 2 Mol. Salzsäure, feste Verbindungen. — Hieraus darf man folgern, daß im Lykoperdin die Aminogruppen frei, nicht substituiert vorhanden sind. Dafür spricht auch die Tatsache, daß die Lykoperdinsalze mit großer Leichtigkeit in wässriger Lösung mit Natriumnitrit durch Abspaltung von Stickstoff reagieren.

Bildung: Bei der Hydrolyse von Lykoperdon gemmatum Batsch. Aus dem Pilzpulver des Riesenbovis wurde bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure α -Lykoperdinsulfat und eine dem β -Lykoperdin entsprechende Substanz isoliert; die Hydrolyse vom Erdstern ergab ein Gemenge von α - und β -Lykoperdin³⁾.

α -Lykoperdin.⁴⁾

Darstellung: Man benutzt dazu Lykoperdon gemmatum Batsch., welches in Japan zur Herbstzeit in Kiefernwäldern an der Küste wächst. — Die braungefärbten ausgewaschenen

¹⁾ Yashiro Kotake u. Yoshita Sera, Zeitschr. f. physiol. Chemie **88**, 68 [1913].

²⁾ Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 298 [1896]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **299**, 236 [1898]; **319**, 300 [1901].

³⁾ Yashiro Kotake u. Yoshita Sera, Zeitschr. f. physiol. Chemie **89**, 482 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1432.

⁴⁾ Yashiro Kotake u. Yoshita Sera, Zeitschr. f. physiol. Chemie **88**, 58 [1913].

Lykopodonexemplare werden an der Luft getrocknet und mit Hilfe von einer Fleischmaschine staubfein gepulvert. Das Pilzpulver (700–600 g) wird in einer großen Reibschale durch Zusatz von konz. Schwefelsäure (570 cem 95%) zu einem dicken Teig angerieben, dann 3430 cem Wasser hinzugefügt, gut umgerührt und am Rückflußkühler 6 Stunden lang im Sieden gehalten, indem der Kolben, besonders im Beginn wegen einem starken Schäumen oft vorsichtig umgeschüttelt wird. Nach dem Erkalten wird das Hydrolysat filtriert und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen. — Filtrat und Waschwasser werden vereinigt und mit Wasser verdünnt, bis zu einem Gehalt von 5 proz. Schwefelsäure; darauf mit etwa 10 proz. Phosphorwolframsäure vorsichtig versetzt, wobei eine flockige Fällung eintritt. Die mit 5 proz. Schwefelsäure durch wiederholte Dekantierung gewaschene Fällung wird abgesaugt, mit verdünnter Schwefelsäure angerieben, wieder abgesaugt und der so wiederholt gereinigte Niederschlag mit Barytwasser umgesetzt, filtriert und mit Schwefelsäure bis zur schwachsauren Reaktion versetzt. Die vom Bariumsulfat abfiltrierte Lösung wird mit wenig Tierkohle entfärbt und auf dem Wasserbade eingedampft, bis die Gesamtmenge ungefähr 30–50 cem beträgt und dann wird an einem kühlen Orte 24 Stunden stehengelassen.

Das dabei ausgeschiedene Sulfat zeigt unter dem Mikroskop einheitliche Krystalle von einer charakteristischen Form, die derjenigen des von Fürth und Russo angegebenen Chitosan-chlorhydrates ähnlich ist.

Die Krystalle werden abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, wieder in heißem Wasser gelöst, nochmals mit Tierkohle entfärbt und in der Kälte stehen gelassen.

Das wieder abgeschiedene farblose Sulfat wird in wenig heißem Wasser gelöst und noch heiß mit sehr verdünnter Natronlauge versetzt, dabei scheidet sich α -Lykoperdin ab, welches unter dem Mikroskop aus stark lichtbrechenden Körnchen zusammengesetzt erscheint. — Bei einer passenden Konzentration erhält man größere Körnchen, welche unter dem Mikroskop radial gestreift erscheinen.

Es wird abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,7 g.

Physikalische und chemische Eigenschaften:

Zusammensetzung: Gefunden 44,55% C, 7,20% H, 7,96% N.

Berechnet für $C_{33}H_{24}N_2O_2$, 44,32% C, 6,82% H, 7,95% N.

Das Molekulargewicht der Verbindung nach der Gefriermethode der wässerigen Lösung des Chlorhydrats bestimmt ergab 422, berechnet für $(C_{13}H_{14}N_2O_9) 2 HCl : 425$.

Das freie α -Lykoperdin ist in Wasser unlöslich und fällt aus einer wässerigen Lösung seiner Salze in gelinder Wärme beim Alkalizusatz in charakteristischen Körnchen aus. — Die Verbindungen mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Phosphorsäure bilden mit dem Sulfat isomorphe Krystallaggregate. — Die Salze sind in Wasser meistens leicht löslich. — Die Substanz ist linksdrehend und zeigt Birotation; z. B. 0,9037 g Substanz in 17,06 g 2n-Salzsäure gelöst, drehten Natriumlicht im 2-dm-Rohr sofort nach dem Auflösen um $\alpha = -0,71^\circ$, nach 24 Stunden um $\alpha = -0,56^\circ$, mithin $[\alpha]_D$ sofort nach dem Auflösen $= -0,70^\circ$, und $[\alpha]_D$ nach 24 Stunden $= -5,28^\circ$. — Beim Erhitzen im Capillarrohr wird es von etwa 130° an schwach gelbbraunlich, gegen 240° ganz dunkel. — Die Verbindung wird durch Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Pikrinsäure und Gerbsäure gefällt. Sie läßt sich leicht benzoylieren und acetylieren. Die Anzahl von Benzoyl- und Acetylresten, die 1 Mol. Lykoperdin aufnimmt, ist unter den bei der Reaktion angewandten Bedingungen verschieden. Vermuthlich stellen die bisher gewonnenen Produkte alle nur ein Gemisch der verschieden acetylierten Produkte dar. Eine wässerige Lösung der Lykoperdinsalze zeigt beim Zusatz von Natronlauge und dann verdünnter Kupfersulfatlösung eine schön violette Biuretreaktion.

Eine wässerige Lösung der Lykoperdinsalze reduziert beim Erwärmen Fehlingsche Lösung. — Die Reduktionskraft ist etwa $\frac{1}{3}$ derjenigen des Traubenzuckers. — Eine wässerige Lösung von α -Lykoperdinsalzen wird von Jod gelöst im Jodkalium bei Zusatz von Chlorzink schön rotviolett gefärbt; die Farbe verschwindet beim Erwärmen, kommt aber beim Erkalten wieder zum Vorschein. — Das α -Lykoperdin bildet mit Phenylhydrazin kein Osazon. — Gibt unter den unten angegebenen Bedingungen bei der Hydrolyse 91% Glucosamin als Chlorhydrat und 14,2% Ameisensäure. — Der Versuch wird wie folgt ausgeführt. — Z. B. 0,48 g Substanz werden mit 10 cem konz. Salzsäure unter Zusatz von 1 g Zinnchlorür 2 Stunden lang am Rückflußkühler im Glycerinbad bei 110 – 120° zum gelinden Sieden erhitzt. Die entstandene dunkel gefärbte Lösung wird mit Wasser verdünnt, durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und auf dem Wasserbade eingedampft. Der dabei ausgeschiedene krystallinische Rückstand wird

wieder in Wasser gelöst und in 100-cem-Meßkolben zur Marke gefüllt. In 20 cem der Lösung wird nach Bertrand das Glucosamin bestimmt. — Erhalten z. B. 89 mg Glucosamin, entsprechend 91,6% Glucosamin. — Um die Ameisensäure im Hydrolysat nachzuweisen, kann als Beispiel folgender Versuch dienen. — 3,2 g α -Lykoperdin werden in einem zugeschmolzenen Rohr mit 30 cem konz. Salzsäure 4 Stunden lang auf 110° erhitzt. Der braunschwarz gefärbte Inhalt wird mit Wasser verdünnt und 6 Stunden lang einer Wasserdampfdestillation unterworfen. — Das Destillat wird in Barytwasser aufgefangen und von dem überschüssigen Baryt durch Kohlensäure befreit, auf dem Wasserbade eingedampft und nochmals filtriert. Aus dem Filtrat wird die Salzsäure entfernt und zuletzt werden 0,5146 g schön krystallisierten Bariumsalzes gewonnen, das durch seine Reaktionen und Analyse als ameisensaures Barium erkannt wird. Der Bariumgehalt ist 60,4%.

Bei der quantitativen Bestimmung der gebildeten Ameisensäure kann die Methode angewendet werden, die Brach¹⁾ bei der Acetylbestimmung im Chitin vorgeschlagen hatte (siehe bei Chitin). — Z. B. wurde folgendes Resultat erhalten:

0,511 g α -Lykoperdin werden mit 10 cem konz. Salzsäure unter Zusatz von 1 g Zinnchlorür gespalten und die in der Spaltungsflüssigkeit gebildete Ameisensäure abgetrieben und titriert. — Es wurden verbraucht 15,7 cem $\frac{1}{20}$ n-Natronlauge, entsprechend 14,4% Ameisensäure.

α -Lykoperdin gibt bei der Einwirkung von salpetriger Säure den Stickstoff ab, nachher kann durch Phenylhydrazin ein Osazon in unreinem Zustand isoliert werden.

β -Lykoperdin.²⁾

Darstellung: Das Filtrat vom Sulfat des α -Lykoperdins wird mit Wasser verdünnt, im Wasserbade auf etwa 60° erwärmt, soviel Alkohol hinzugefügt, bis die ganze Flüssigkeit sich weißlich trübt, dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei die Trübung feinen mikroskopischen Nadeln Platz gibt. Beim Erkalten scheiden sich weiter die Krystalle, welche unter dem Mikroskop hauptsächlich aus Nadeln bestehen, in einer großen Menge ab. — Sie werden abgesaugt und wieder in heißem Wasser gelöst und 24 Stunden in der Kälte stehengelassen, von einer dabei abgeschiedenen geringen Menge α -Lykoperdinsulfat abgesaugt und das Filtrat wie oben mit Alkohol und Schwefelsäure behandelt. — Der dabei ausgeschiedene, aus feinen Nadeln bestehende Niederschlag wird abgesaugt, mit verdünntem, dann mit absolutem Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. — Die Ausbeute ist etwas kleiner als diejenige für α -Lykoperdin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das freie β -Lykoperdin wird aus der Sulfatlösung durch verdünnte Natronlauge nicht binnen kurzer Zeit ausgeschieden. — Es wird aber durch den Zusatz von verdünntem Ammoniak in der Wärme schneller gefällt. Es sieht unter dem Mikroskop dem α -Lykoperdin völlig gleich aus.

Nach den Analysen enthält β -Lykoperdinsulfat 34,40% C, 6,11% H, 6,15 N und 21,94% Schwefelsäure. Berechnet für $(C_{13}H_{24}N_2O_9)H_2SO_4$ 34,67% C, 6,78% H, 6,22% N und 21,78% Schwefelsäure. Die Gefriermethode bei der wässrigen Lösung des Sulfats ergab hier das Molekulargewicht 410, berechnet 450.

Die Eigenschaften und Reaktionen des β -Lykoperdins sind denen des α -Lykoperdins fast gleich. Die β -Form bildet jedoch zum Unterschied mit Schwefelsäure ein in kaltem Wasser sehr leicht lösliches Salz, und das Sulfat krystallisiert in Nadeln. Bei einer langsameren Ausscheidung krystallisiert aber das β -Sulfat auch in einer quadratischen Form. Das β -Sulfat dreht in etwa 3proz. Lösung eine Spur nach links.

Wird das Sulfat des β -Lykoperdins in wässriger Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt, 24 Stunden stehengelassen, das Reaktionsgemisch mit Alkohol gefällt und die vom Niederschlag abfiltrierte Lösung auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft, so hinterbleibt ein Sirup, der stark reduziert. — Wird er in Wasser aufgenommen, mit Essigsäure angesäuert und unter Zufügung von Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat im Wasserbade 50 Minuten erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten ein Osazon ab, welches aus gelben breiten Nadeln besteht. — Die aus heißem Wasser gereinigten Krystalle schmelzen bei 160 bis 162°.

¹⁾ H. Brach, Biochem. Zeitschr. 38, 482 [1911].

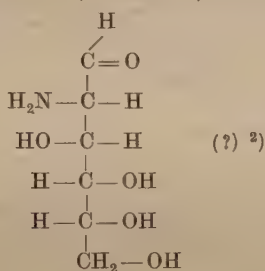
²⁾ Yashiro Kotake u. Yoshita Sera, Zeitschr. f. physiol. Chemie 88, 65 [1913].

Hexosamine.

Darstellung: Die Reduktion der Lactone der Carbonsäuren der Zuckergruppe läßt sich auf die Lactone der entsprechenden Aminosäuren übertragen¹⁾. — Als Beispiel soll hier die Reduktion der Glucosaminsäure zu Glucosamin beschrieben werden.

Aus reiner Glucosaminsäure wird zunächst das Lacton dargestellt, indem die Substanz in absolut alkoholischer Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt wird. Der zunächst gebildete Ester löst sich bei weiterem Einleiten des Gases und Schütteln der Mischung und das Lacton fällt flockig aus. Die Reduktion geschieht mittels Kaliumamalgam unter Kühlung und Neutralisation mit Salzsäure. Das Reaktionsprodukt, das Fehlingsche Lösung reduziert, gibt nach Eindampfen zur Trockne und beim Behandeln mit Methylalkohol und tropfenweisem Zusatz von konz. Salzsäure in der Wärme eine Lösung, die nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen zuckerhaltigen Salzes, beim Abkühlen nahezu reines salzsaures Glucosamin liefert. Der Salzgehalt beträgt 2,55%.

d-Glucosamin (Bd. II, S. 536; Bd. VIII. S. 281).



Bildung: Bei der Autolyse der Hefe³⁾. Bei der Aufspaltung des Hefeeiweißes werden vom Gesamt-N 0,5% als Glucosamin erhalten⁴⁾. Aus der bei der Autolyse der Bierhefe (zwecks Ermittlung des Aminosäuregehaltes) ungelöst verbleibenden Zellrückständen kann nach Hydrolyse mit konz. HCl Glucosamin als Chlorhydrat (etwa 0,15% der Trockensubstanz der verwendeten Hefe) isoliert werden⁵⁾. Zu erhalten aus der Membransubstanz der Pilze *Leuzites sepiaria* Sw., *Panus stypticus* Bull. (0,3%) und *Exidia auricula* Iudae Fr.⁶⁾. Bei der Hydrolyse von *Boletus edulis* mit Schwefelsäure konnte kein Glucosamin isoliert werden, wohl aber bei der Hydrolyse mit konz. HCl. Soll aus einem Glucoprotein stammen und nicht als Glucosamin-glucosid vorgebildet sein⁷⁾. Das Mucoid aus Ascitesflüssigkeit vom Menschen gab nach dem Kochen mit 3proz. HCl einen Fehlingsche Lösung reduzierenden Körper, dessen Eigenschaften und Krystallcharakter ihn als salzsaures Glucosamin kennzeichneten⁸⁾.

Bei der Hydrolyse des Diaminomonophosphatids *Dilignoceryl-N-diglucoaminmonophosphorsäureester*⁹⁾. Bei der Hydrolyse der Mucoitschwefelsäure mit 20proz. HCl in Gegenwart von SnCl_2 wurde Glucosaminchlorhydrat erhalten¹⁰⁾.

Physiologische Eigenschaften: Liefert unter Einwirkung eines Mikroorganismus, der leicht mit *Bacillus tenuis* der Subtilisgruppe identisch ist, Propionsäure und d-Milchsäure. Hierzu wurde 30 g Glucosaminchlorhydrat, 2,5 g Pepton Witte und 5,0 g Traubenzucker mit

¹⁾ P. A. Levene, Journ. of Biol. Chem. **26**, 155 [1916].

²⁾ P. A. Levene, Journ. of Biol. Chem. **36**, 73 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 434.

³⁾ Jacob Meisenheimer, Wochenschr. f. Brauerei **32**, 325 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 1259.

⁴⁾ Jacob Meisenheimer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **114**, 205—249 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1289.

⁵⁾ Jacob Meisenheimer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **104**, 229—284 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 273.

⁶⁾ Julius Zellner, Monatshefte f. Chemie **38**, 319—330 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 1043.

⁷⁾ Winfred Roß, Biochem. Journ. **9**, 313—319 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1001.

⁸⁾ Adolf Oswald, Zeitschr. f. physiol. Chemie **92**, 744 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 798; Zeitschr. f. physiol. Chemie **92**, 100—101 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 244.

⁹⁾ S. Fränkel, Biochem. Zeitschr. **101**, 159—171 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 538.

¹⁰⁾ P. A. Levene u. J. López-Suárez, Journ. of Biol. Chem. **26**, 373—378 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 776.

Spuren Natriumphosphat und Magnesiumsulfat in etwa 1 l Wasser gelöst, mit verdünnter Sodalösung eben alkalisch gemacht, mit gefaultem Kaninchenpankreas geimpft und 30 Tage bei 37° aufbewahrt¹⁾.

Bacillus paratyphus B. Coli und Friedländer blieben auch auf acetyliertes d-Glucosamin wirksam, für Typhus-, Paratyphus A- und Dysenteriebacillen dagegen ist durch Besetzung der Aminogruppe die Substanz unangreifbar geworden. Wahrscheinlich sind diese Bakterien nicht imstande, die Acetylgruppe abzuspalten. Demnach ist zuerst die Amidogruppe abzuspalten, ehe ein weiterer Abbau unter Säurebildung eintreten kann. Manches spricht dafür, daß zunächst an Stelle des NH₂ eine OH-Gruppe tritt, und daß darauf der Zerfall in zwei C₃-Ketten erfolgt, wahrscheinlich ohne daß Glucose intermediär entsteht²⁾.

Die verschiedene Aktivität pathogener Bakterienarten gegenüber Kohlenhydraten im allgemeinen kommt auch gegenüber dem d-Glucosamin zur Geltung. Reinkulturen unter Zusatz von Glucosaminchlorhydrat ergaben innerhalb 3 Tagen wechselnde Intensität der Säurebildung und der Gasentwicklung. Differentialdiagnostisch verwertbare Unterschiede haben sich nicht ergeben. Die Versuche von E. Abderhalden und Fodor³⁾ für die Frage der bakteriellen Zersetzung des Glucosamins sind nur mit Einschränkung verwertbar⁴⁾.

Bildung von Säuren durch *Bacillus phenologenes* in Peptonwasser mit Glucosamin usw.⁵⁾

Die roten Blutkörperchen des Menschen sind für Glucosamin durchlässig, die des Kaninchens, Hundes und Pferdes undurchlässig⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Reduziert Methylenblau⁷⁾. Ist gegen wässrige ClO₂ beständig⁸⁾.

Derivate: Glucosaminhydrochlorid. Ist keine geeignete Quelle für Stickstoffdüngung für Getreide und Bohnen⁹⁾. Gibt mit Orcin in 1 proz. und 0,1 proz. Lösung positive Farbreaktion¹⁰⁾.

Wird erhalten durch Kochen von Krabben- oder Hummerschalen mit 5 proz. Salzsäure. Die Schalen müssen zuerst mit Kalilauge behandelt werden. Das Filtrat wird mit Kohle entfärbt, eingedampft und die Krystalle mit 75 proz. Alkohol gereinigt¹¹⁾.

β -Glucosaminpentacetat¹²⁾. Glucosaminhydrochlorid wird mittels Essigsäureanhydrid und Na-Acetat acetyliert. Das wenig löslichere β -Glucosaminpentacetat wird aus Alkohol bis zur konstanten Drehung umkrystallisiert. Schmelzpunkt 188—189° (korr.); $[\alpha]_D^{20} = +1,2^\circ$ (1,0828 g Substanz in 25 ccm Chloroform, 20-cm-Rohr).

α -Glucosaminpentacetat¹³⁾. Ist löslicher als das β -Produkt, bleibt demnach in der Mutterlauge desselben. Wird zunächst aus Wasser, dann aus Alkohol, zum Schluß aus Äther bis zur konstanten Drehung umkrystallisiert. — Schmelzpunkt 139—140° (korr.); $[\alpha]_D^{20} = +93,5^\circ$ (1,2762 g in 25 ccm Chloroform).

Pentabenzoylglucosamin¹⁴⁾ (Bd. II, S. 542). Durch längeres Schütteln von Glucosamin mit Benzoylchlorid in natronalkalischer Lösung in Form eines weißen, geballten Niederschlages erhalten. Nach Lösen in Chloroform, Waschen mit Wasser, Trocknen und Verdunsten der Chloroformlösung erhält man einen Rückstand, der aus viel Alkohol umkrystallisiert, lange farblose Nadeln bildet. Schmelzpunkt 216°; $[\alpha]_D^{20} = +44,44^\circ$ (in Pyridin).

¹⁾ Emil Abderhalden u. Andor Fodor, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 214—219 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1605.

²⁾ Kurt Meyer, Biochem. Zeitschr. **58**, 415—416 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1008.

³⁾ E. Abderhalden u. Fodor, Zeitschr. f. physiol. Chemie **87**, 240 [1913].

⁴⁾ Kurt Meyer, Biochem. Zeitschr. **57**, 297—299 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 169.

⁵⁾ Albert Berthelot, Annales de l'Inst. Pasteur **32**, 17—36 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 130.

⁶⁾ Shuzo Kozawa, Journ. of Physiol. **53**, 264—268 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 440.

⁷⁾ Friedrich Hasse, Biochem. Zeitschr. **98**, 159 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 78.

⁸⁾ Erich Schmidt u. Erich Graumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1860—1873 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1773.

⁹⁾ Marston Lovell Hamlin, Journ. of Amer. Chem. Soc. **35**, 1046—1049 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1329.

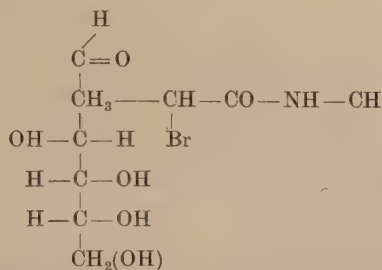
¹⁰⁾ C. Neuberg u. J. A. Mandel, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerind. **1916**, 4—8; Chem. Centralbl. **1916**, I, 439.

¹¹⁾ C. S. Hudson u. S. K. Dale, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 1431—1436 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 564.

¹²⁾ P. A. Levene, Journ. of Biol. Chem. **26**, 155—162 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 876.

Salzsaures Glucosamin gibt in Gegenwart von Natronlauge mit den Säurechloriden der α -Halogenfettsäuren α -Bromacetylierte Glucosamine, wobei das Glucosamin eine ähnliche Rolle spielt wie bei der Darstellung der Peptide die Aminosäuren. Bei der Einwirkung von Ammoniak werden diese Verbindungen unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser in α -Aminoacetylglucosaminanhydride übergeführt, die mit den Glucoproteinen verwandte Verbindungen sind¹⁾. — Der Eintritt des Acyls erfolgt nur in die Aminogruppe des Glucosamins, denn die Bromverbindungen sind in Salzsäure unlöslich. — Die geringe Löslichkeit der Endprodukte in Säuren, sowie ihr geringes Reduktionsvermögen könnten so erklärt werden, daß die Anhydridbildung zwischen der Aldehyd- und der Amidogruppe erfolgt; andererseits verlieren Glucose-derivate bei der Einwirkung von Ammoniak leicht Wasser, so daß die Abspaltung von Wasser auch in der Glucosegruppe eingetreten sein kann.

α -Brompropionyl-glucosamin $C_9H_{16}ONBr$.



4 g Glucosaminhydrochlorid werden in 18,6 ccm n-Natronlauge gelöst und abwechselnd in kleinen Portionen 4 g Brompropionylchlorid und 18,5 ccm n-Natronlauge unter Kühlung und kräftigem Schütteln zugegeben. — Die Verbindung bildet farblose Nadeln aus Alkohol, vom Schmelzpunkt 200—201° unter Zersetzung beim langsamen Erhitzen und 210—211° unter Zersetzung bei raschem Erhitzen. Es ist leicht löslich in heißem Wasser, heißem 50 proz. Alkohol, wenig löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther, löslich in kaltem Ammoniak, Natronlauge; reduziert leicht Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, liefert kein Phenylhydrazon oder Semicarbazon.

Alanylglucosaminanhydrid $C_9H_{16}O_5N_2$. — Entsteht aus α -Brompropionylglucosamin bei 5 tägigem Schütteln mit konz. wässrigem Ammoniak. — Beim Eindunsten im Exsiccator erhält man farblose Nadeln aus Wasser, die sich bei 245—250° braun färben und bei 269—272° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen. Es ist leicht löslich in heißem Wasser, wenig löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in Säuren. Reduziert beim Kochen langsam Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, liefert weder Hydrazon, noch Semicarbazon; gibt die Carbylaminreaktion.

Ähnlich entsteht **α -Bromisocapronyl-glucosamin** $C_{12}H_{22}ONBr = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_{11}O_5$. — Aus 4 g Glucosaminhydrochlorid und 4,8 g α -Bromisocapronylbromid in Gegenwart von 2 Mol. Natronlauge bei 0°. — Es bildet rhomboide Tafeln aus Alkohol, vom Schmelzpunkt 178—181° unter Zersetzung oder Nadeln aus Wasser vom Schmelzpunkt 192—195° unter Zersetzung. — Es ist leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther; reduziert leicht und gleicht in seinen Eigenschaften sehr der Propionylverbindung. Mit Ammoniak entsteht **Leucylglucosaminanhydrid** $C_{12}H_{22}O_5N_2$. Entsteht aus α -Bromisocapronylglucosamin beim Schütteln mit konz. wässrigem Ammoniak. — Es bildet Nadeln aus Wasser, vom Schmelzpunkt 213—215° nach dem Sintern bei 205°. — Leicht löslich in heißem Wasser, wenig löslich in heißem Alkohol, reduziert nur bei langem Erhitzen, es ist leicht löslich in Säuren.

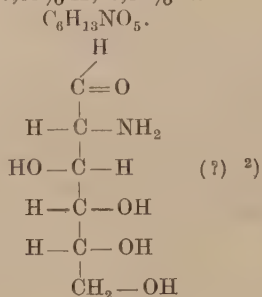
α -Bromlaurylglucosamin $C_{18}H_{34}O_6NBr = C_{11}H_{22}BrCO-\text{NH} \cdot C_6H_{11}O_5$. Aus 4 g Glucosaminhydrochlorid und 5,6 g α -Bromlaurylchlorid in Gegenwart von 2 Mol. Natronlauge bei 0°. Rhombische Tafeln aus Alkohol vom Schmelzpunkt 194—196° unter Aufschwimmen, nach dem Braunwerden bei 183—186°. Es ist unlöslich in heißem Wasser, löslich in heißer Natronlauge und unlöslich in Salzsäure. Die Umsetzung zu α -Aminolaurylglucosaminanhydrid gelingt bei der sehr geringen Löslichkeit in konz. Ammoniak nur in sehr geringer Menge.

¹⁾ Charles Weizmann u. Arthur Hopwood, Proc. of the roy. soc. of London, A, 88, 455 bis 461 [1913]; Chem. Centralbl. 1913, II, 1207.

Epichitosamin (Epiglucosamin).¹⁾

Mol.-Gewicht: 179,11.

Zusammensetzung: 40,20% C; 7,31% H; 7,32% N.



Bildung: Entsteht bei der Reduktion von d-Epichitosamin(glucon)säurelacton mit Natriumamalgam.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ist wahrscheinlich ein Amino Zucker, da es, mit Phenylhydrazin in üblicher Weise behandelt, Glucosazon liefert und da bei der Desamidierung des Epichitosaminsäurelactons α , α_1 -Anhydromannonsäure gebildet wird. Versuche, das Epichitosamin zur entsprechenden Aminosäure zu oxydieren, scheiterten sowohl bei Anwendung von Br als bei der von Quecksilberoxyd; in letzterem Falle entstand Chitose. — Mit N_2O_3 und mit Salpetersäure entsteht statt der erwarteten Anhydrozuckersäure Zuckersäure, wie durch das Drehungsvermögen des sauren Kaliumsalzes erwiesen wird.

Derivate: Epichitosaminchlorhydrat $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5 \cdot \text{HCl}$. — Aus Epichitosaminsäurelacton, durch 2 $\frac{1}{2}$ proz. Natriumamalgam unter Zusatz von Salzsäure. Wird aus der konz. Lösung durch fraktionierte Fällung mit Methylalkohol, dann Alkohol erhalten. — Schmelzpunkt 187° (korr.) unter Zersetzung. $[\alpha]_D^{25} = -96,0^\circ$ ohne Mutarotation.

Chondrosamin (s. auch Lyxohexosamin).

Mol.-Gewicht: 179,11.

Zusammensetzung: $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5$.

Synthetisches Chondrosamin (aus Lyxohexosaminsäure) wurde mit dem natürlichen Produkte identifiziert³⁾.

Bildung: Chondrosamin und Epichondrosaminsäure²⁾ bilden sich bei der Einwirkung von Aminolyxosid auf Cyanwasserstoffsäure und Ammoniak, nachfolgender Sättigung mit Salzsäure bei 0° und Behandlung der im Vakuum bis zum Sirup eingedampften Lösung in Wasser mit Bariumhydroxyd. Durch wiederholte fraktionierte Krystallisation wurden die beiden Säuren mit $[\alpha]_D^{30} = -17^\circ$ und bzw. + 8° gewonnen. — Sie liefern bei der Desamidierung Anhydro-d-schleimsäure bzw. Anhydro-d-Taloschleimsäure.

Darstellung: Aus größeren Mengen knorpeliger Nasensecheidewand wird nach Lösen in 2proz. Kalilauge, Neutralisation und Entfernung der Eiweißkörper das Bleisalz der Chondroitinschwefelsäure erhalten und dieses mittels Eisessig zerlegt. Die getrocknete freie Chondroitinschwefelsäure wird mit 20proz. Salzsäure bei Gegenwart von Stannochlorid und Bariumchlorid hydrolysiert und aus dem zum Sirup eingedampften, von Barium befreiten Hydrolysat mittels Methylalkohol und Äther der Amino Zucker krystallisiert. Ausbeute 35—40 g Chondrosaminchlorhydrat aus 20 Pfund Ausgangsmaterial⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Chondrosamin gibt bei der Behandlung mit Bromwasser eine Tetraoxyaminocaprinsäure: $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$, die Chondrosaminsäure genannt wird. Die Verbindung krystallisiert aus Wasser in prismatischen Nadeln, die sich oberhalb 190° ohne zu schmelzen, dunkel färben. — Das Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D^{28,5^\circ} = -16,15^\circ$, nach 48 Stunden — 29,23° (0,1498 g in 2 ccm 2,5proz. Salzsäure). — Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von rotem Phosphor bei 100° entsteht eine Monoxyamino-

¹⁾ P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **39**, 70 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 664. Chem. Centralbl. **1921**, I, 10.

²⁾ P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **36**, 73 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 434.

³⁾ P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **31**, 609—621 [1917]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 614.

⁴⁾ P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **26**, 143—154 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 875.

capronsäure $C_6H_{13}O_3N$ vom Schmelzpunkt $222-223^\circ$, die wahrscheinlich mit dem Reduktionsprodukt aus Glucosaminsäure identisch ist¹⁾.

Behandelt man den freien Chondrosaminsirup mit Silbernitrit und Salzsäure und erhitzt das Reaktionsprodukt mit Phenylhydrazin, so erhält man **Desaminochondrosaminphenylosazon** $C_{18}H_{24}O_4N_4$, Krystalle aus Wasser, Schmelzpunkt $175-185^\circ$ unter Zersetzung. Unterwirft man das desamidierte Produkt der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure, so resultiert eine zweibasische Hexonsäure $C_6H_{10}O_8$, die **Chondrosaminsäure** genannt wird. Das Calciumsalz der Säure hat die Zusammensetzung $Ca \cdot (C_6H_8O_8 + 2 H_2O)$ und bildet Prismen aus siedendem Wasser. Durch Oxydation des desamidierten Chondrosamins mit Brom erhält man eine Anhydrohexonsäure, die **Chondrosaminsäure**; das Brucinsalz der Säure bildet Prismen aus 98proz. Alkohol der Zusammensetzung: $C_{29}H_{36}O_{10}N_2 + H_2O$, besitzt den Schmelzpunkt 213° und zeigt $[\alpha]_D^{20} = 16,85^\circ$ in 3proz. wässriger Lösung²⁾.

Derivate: Chondrosaminchlorhydrat³⁾ ($C_6H_{13}O_5N \cdot HCl$), bildet Nadeln; $[\alpha]_D = 129,5^\circ$ (0,3 g in 3 g Wasser), zeigt Mutarotation.

Phenylosazon bildet gelbe Krystalle aus heißem Wasser vom Schmelzpunkt $180-185^\circ$.

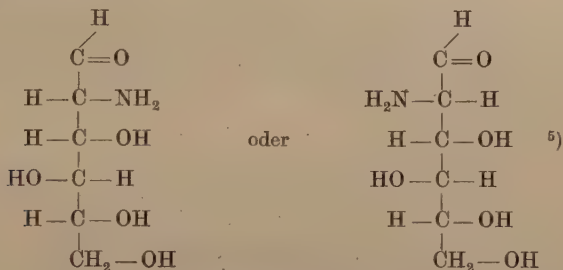
α -Chondrosaminpentaacetat⁴⁾ $C_{16}H_{23}O_{10}N$, entsteht durch Einwirkung von 80 ccm Essigsäureanhydrid, in denen 12 g Zinkchlorid gelöst sind, auf 10 g Chondrosaminchlorhydrat ohne Erwärmen. Das Reaktionsgemisch wird in 200 ccm Wasser gegossen und neutralisiert. Dann wird das Produkt aus Alkohol bis zur konstanten Drehung umkrystallisiert. Bei 220° tritt Bräunung ein, bis 235° ist die Substanz zersetzt. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, wenig löslich in Chloroform und Aceton, das Drehungsvermögen in Chloroform beträgt $[\alpha]_D^{20} = +10,5^\circ$ (0,250 g Substanz in 50 ccm Chloroform).

β -Chondrosaminpentaacetat⁴⁾ $C_{16}H_{23}O_{10}N$. — Man erwärmt 12 g α -Chondrosaminpentaacetat mit 100 ccm Essigsäureanhydrid und 2 g Zinkchlorid bis zum Eintritt konstanter Drehung. — Es wird in 300 ccm Wasser gegossen, neutralisiert und vom α -Chondrosaminpentaacetat abfiltriert. Die wässrige Lösung wird mit Chloroform ausgezogen. — Beim Verdampfen hinterbleibt die β -Verbindung, die in wenig absol. Alkohol gelöst und mit der fünffachen Menge Äther ausgefällt wird. Das Filtrat wird eingeeengt und wiederum mit Äther ausgefällt. — Endlich wird nach mehrfacher Wiederholung dieses Reinigungsverfahrens der Rückstand in Chloroform gelöst und mit Äther ausgefällt. Der Schmelzpunkt ist $182-183^\circ$, es ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Essigäther, Chloroform, das Drehungsvermögen in Chloroform beträgt $[\alpha]_D^{17} = +102,1$ (0,8053 g Substanz in 25 ccm Chloroform).

Xylohexosamin.

Mol.-Gewicht: 179,11.

Zusammensetzung: $C_6H_{13}NO_5$.



¹⁾ P. A. Levene u. F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **20**, 433—444 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 155.

²⁾ P. A. Levene u. F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **15**, 155—160 [1913]; **18**, 123—130 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 573. — P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **26**, 143—154 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 876.

³⁾ P. A. Levene u. F. B. La Forge, Journ. of Biolog. Chem. **18**, 123—130 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 573.

⁴⁾ C. S. Hudson u. J. K. Dale, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 1431—1436 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 565.

⁵⁾ P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **36**, 73 [1918]; Chem. Zentralbl. **1919**, I, 435.

Bildung: Bei der Reduktion von Xylohexosaminsäure entsteht das salzsaure Xylohexosamin (Schmelzpunkt 162° , $[\alpha]_D^{20} = +77,6^{\circ}$).

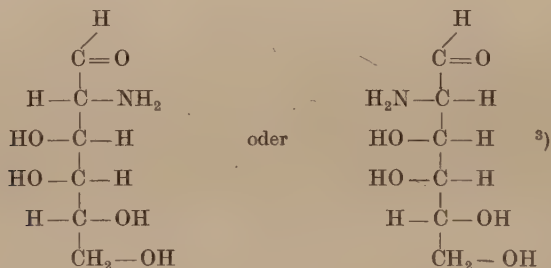
Derivate: Pentabenzoylxylohexosamin¹⁾ dargestellt wie das Pentabenzoylglucosamin. Zur Reinigung wird der Niederschlag in Methylalkohol gelöst und Äther so lange zugesetzt, als noch Öl ausfällt. Die über dem Öl stehende Flüssigkeit gibt beim spontanen Verdunsten eine weiße, krystallinische Fällung, die aus 95,5 proz. Alkohol in Nadeln erhalten wird. Schmelzpunkt 162° , $[\alpha]_D^{20} = +77,6^{\circ}$.

Xylohexosamin-osazon²⁾. Gekrümmte Nadeln aus wässrigem Pyridin. Schmelzpunkt 173° (korr.), Zersetzungspunkt 185° . 0,100 g Substanz in 5,0 ccm Neubergscher Alkohol-Pyridinmischung zeigt eine Anfangsdrehung von $+0,07^{\circ}$, nach 40 Stunden $+0,45^{\circ}$.

Lyxohexosamin (s. auch Chondrosamin).

Mol.-Gewicht: 179,11.

Zusammensetzung: $C_6H_{13}NO_5$.



Bildung: Bei der Reduktion des Lyxohexosaminsäurelactons mit Natriumamalgam.

Darstellung: Das zum Sirup eingeeengte Reaktionsgemisch wird durch Aufnehmen mit Methylalkohol und tropfenweisen Zusatz von konz. Salzsäure und Wiederholen dieses Prozesses von Kochsalz möglichst befreit. Beim Stehen der Lösung scheidet sich ein Öl aus, das allmählich krystallisierte und nach Behandeln mit Methylalkohol Prismen bildete¹⁾.

Derivate: Salzsaures Lyxohexosamin. Schwere Prismen mit nadelförmigen Enden, die durch Lösen in wenig Wasser und Zusatz von Alkohol umkrystallisiert werden können. Schmelzpunkt 185° (korr.), $[\alpha]_D^{20} =$ zu Anfang $+62,69^{\circ}$, nach Erreichen des Gleichgewichtes $+91,1^{\circ}$.

Lyxohexosamin-phenylosazon aus heißem Wasser mit Pyridinzusatz umkrystallisiert, bildet längliche Platten mit spitzen Enden. Schmelzpunkt 201° (korr.), Zersetzungspunkt bei 202° (korr.) 0,05 g in 5,0 ccm Neubergscher Lösung geben eine Anfangsdrehung von $+0,36^{\circ}$, nach 24 Stunden $+0,03^{\circ}$.

Hexosaminsäuren.

α -Hexosaminsäuren.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Über die optische Drehung epimerer α -Hexosaminsäuren⁴⁾.

¹⁾ P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **26**, 155—162 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 876.

²⁾ P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **26**, 143—154 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 875.

³⁾ P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **36**, 73 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 435.

⁴⁾ P. A. Levene, Journ. of Biolog. Chem. **26**, 367—372 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 742.

beschreibt Speakman¹⁾. Wird durch *Bacillus acetoaceticus* unter Acetonbildung vergoren²⁾. Verfahren zur Gewinnung von Aceton und Butylalkohol durch Vergärung stärkehaltiger Rohstoffe, die neben der Stärke Saponine oder andere schaubildende Stoffe enthalten. Die Früchte werden ganz oder geschält und zerkleinert bei 120—130° eingemaischt und die auf 60—70° abgekühlte Maische zwecks Vermeidung von Schaumbildung während der Gärung mit Malz versetzt. Nach 2—3stündigem Stehenlassen bei dieser Temperatur wird die Maische sterilisiert, auf 37° abgekühlt und mit dem Ferment (*Bacillus granulobacter pectinovorum*) geimpft³⁾. Die Herstellung von Aceton und Butylalkohol durch Vergären stärkehaltiger Rohstoffe geschieht auf folgende Weise: Man unterwirft die kohlenhydrathaltige sterilisierte Maische unmittelbar der Einwirkung geeigneter Schimmelpilze oder deren Enzyme von stark proteolytischer Wirkung, gibt dann eine oder mehrere Bakterienarten der Amylobakteriengruppe zu und vergärt die Maische. Man erhält ein Gemisch aus Aceton und Butylalkohol in einer Ausbeute zwischen 15—20% der angewendeten Getreideart⁴⁾. Die Vergärung der Roßkastanien geht sogar in Gegenwart des natürlichen Schalengehaltes (85,5% Kern, 14,5% Schale) vor sich, indes verzögert ein übermäßiger Schalengehalt des Mehles die Vergärung⁵⁾. Die Untersuchungen über die Gasentwicklung bei der Aceton- und Butylalkoholgärung der Stärke führten zu dem Schlusse, daß das Aceton aus der zunächst gebildeten Buttersäure durch Oxydation über Acetessigsäure entsteht, Butylalkohol durch Reduktion jener⁶⁾. *Bacterium acetoaceticum* bildet aus 2proz. Stärkelösung unter Zusatz von 1% Pepton und 2% CaCO_3 zur Bindung entstehender Ameisensäure, 8—10% Aceton und 20—24% Alkohol⁷⁾.

Die Nachprüfung von Biedermanns⁸⁾ Angaben ergab⁹⁾, daß die Spaltung der Stärke durch wässrige Lösung von veraschem Speichel erfolgen kann, aber ebenso durch diejenige von Harnasche, sowie durch 0,9—1,0proz. Kochsalzlösung, besser bei 38° als bei 15°, bei 0° fast gar nicht, niemals aber in aseptischer Lösung. Diese Spaltung wird als bakterieller Vorgang gedeutet, der durch die verschiedenen Salzlösungen begünstigt wird. Zersetzung durch *Granulobacterium butylicum*¹⁰⁾. Die Stärke von Kartoffeln, oder besser von Maismehl, wird durch *Granulobacterium butylicum* (Beijerinck) vollständig vergoren. Über die Hälfte der gebildeten Alkohole ist wahrscheinlich n-Butylalkohol, dann Propyl und Isopropylalkohol, Äthylalkohol, Isobutylalkohol. Sekundäre Butyl- und Amylalkohole fehlten, ebenso wie tertiäre Alkohole. Neben den Alkoholen wurden die entsprechenden Oxydationsprodukte vorgefunden, also: Essigsäure, Aceton (1 Vol.% des alkoholischen Gemisches), Propionsäure, Isobuttersäure(?) n-Buttersäure¹⁰⁾.

Derivate (Bd. II, S. 151; Bd. VIII, S. 37). **Chlor- und Bromcalciumstärke**¹¹⁾ wird dargestellt, indem man annähernd gleiche Teile Halogencalcium und Stärke bei gewöhnlicher Temperatur mit nur so viel Wasser zu einem Brei verrührt, daß die Reaktionsmasse ohne Wasserzufuhr erstarrt. Das Produkt ist unmittelbar lufttrocken.

Stärkephosphorsäure¹²⁾. Die Phosphorylierung der Stärke geschieht durch POCl_3 (in Chloroform). Als Neutralisationsmittel wurde CaCO_3 , später noch 10% CaO verwendet. Aus der vom Chloroform getrennten und eingedampften wässrigen Lösung fiel durch Alkohol eine Ca-Verbindung, aufgefaßt als Ca-Salz einer Stärkephosphorsäure. Dargestellt wurde auch das Pb-Salz. In beiden Salzen finden sich P und Metall in atomistischem Verhältnis¹²⁾. Die Ein-

¹⁾ Horace B. Speakman, Journ. Soc. Chem. Ind. **38**, 155—161; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 737.

²⁾ John H. Northrop, Lauren H. Ashe u. James K. Senior, Journ. of Biolog. Chem. **39**, 1 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 695.

³⁾ C. Weizmann, Engl. Pat. 150360, 1920; Chem. Centralbl. **1921**, I, 313.

⁴⁾ Ch. Weizmann u. G. A. Hamlyn, Engl. Pat. 164 023; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 718.

⁵⁾ Amos Gill, Journ. Soc. Chem. Ind. **38**, 411 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 588.

⁶⁾ Horace B. Speakman, Journ. of Biolog. Chem. **43**, 401—411 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 38.

⁷⁾ John H. Northrop, Lauren H. Ashe u. R. R. Morgan, Journ. of industr. a. engin. chem. **11**, 723—727 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 718.

⁸⁾ Biedermann, Fermentforschung **1**, 385 [1916]; **2**, 458 [1919]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 406; **1919**, III, 458.

⁹⁾ Endoxie Bachrach, Compt. rend. de de la Soc. de Biol. **83**, 1583—1584 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 443.

¹⁰⁾ T. Folpmers, Tijdschr. v. Vergelijkende Geneesk. **6**, 33 [1921]; ausführl. Ref. Ber. ges. Physiol. **6**, 449 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 47.

¹¹⁾ Eduard Ritsert, D.R.P. 308 616 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 880.

¹²⁾ Johannes Kerb, Biochem. Zeitschr. **100**, 3—14 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 284.

wirkung von Takadiastase auf Stärkephosphorsäure führte zu einer als Ca-Salz isolierbaren rechtsdrehenden Hexosemonophosphorsäure, die durch Hefe vergoren wird¹⁾. $C_{17}H_{31}O_{16}(H_2PO_3)^{2)}$, konnte aus teilweise hydrolysierte Stärke gewonnen werden, stabiler gegen Hydrolyse als Samecs³⁾ Amylophosphorsäure. Die durch das Bleisalz erhaltene freie Säure reduziert Fehlingsche Lösung, gibt einen reduzierenden Zucker, der 65% Glucose entspricht. $[\alpha]_D^{22} = 108^\circ 30'$; Glucosazon, Schmelzp.: 204° , $[\alpha]_D = -27'$.

Methylstärke⁴⁾, $(C_6H_9O_4-O-CH_3)_x$. Aus 10 g Stärke in 300 g Wasser durch Erwärmen mit 64 g Silberoxyd auf $45-60^\circ$ unter portionsweisem Zusatz von 84 g Methyljodid, Entfernen des Jodsilbers und Wiederholung der Methylierung. — Das Präparat enthält etwa 4% Asche aus Silberverbindungen bestehend. — Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Chloroform. — Die wässrige Lösung ist ultrafiltrierbar. Das Mol.-Gewicht in Phenol beträgt 1259; im Wasser, wahrscheinlich infolge des Aschengehaltes nur 508.

Dimethylstärke⁴⁾, $[C_6H_8O_3(O-CH_3)_2]_x$. Durch Zusatz von 126 g Dimethylsulfat zu einem siedenden Gemisch aus 10 g Stärke in 800 ccm Wasser und 330 g Bariumhydroxyd in 800 ccm Wasser, Wiederholung des Zusatzes von Dimethylsulfat und Baryt und Zersetzung des methylschwefelsauren Bariums durch tagelanges Kochen der alkalischen Lösung. — Die gesamten Operationen werden am Filtrat vom Bariumsulfat nochmals wiederholt. Fast farblose Masse, leicht löslich in Wasser, heißem Alkohol-Chloroform, Aceton, Bromoform, Methyljodid. Die wässrige Lösung trübt sich beim Aufkochen. — Die ultrafiltrierten Lösungen in Wasser, Chloroform und Bromoform (Porengröße 20μ) sind optisch leer. Die wässrigen Lösungen lassen sich unverändert eindampfen; die trockene Methylstärke löst sich in Wasser und anderen Lösungsmitteln wieder klar auf. Mol.-Gewicht der ultrafiltrierten Substanz in Wasser 1108, in Phenol 1300. $[\alpha]_D$ in Wasser meist $+190^\circ$. — Reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Diastase, Ptyalin und Bacillus macerans bewirken keinen Abbau. — In wässriger Lösung unter einem Potentialgefälle von 60 Volt findet keine Überführung statt. — Bei der Methylierung der Stärke (10 g) mit 90 g Natriumhydroxyd und 126 g Dimethylsulfat bei $50-100^\circ$ wurden Präparate mit 35,5% Methoxyl erhalten. — In kaltem Wasser klar löslich, beim Erhitzen tritt Trübung und Ausfällung ein; beim Abkühlen erfolgt wieder Lösung. Ist zum Teil ultrafiltrierbar. — Salze und Laugen salzen die Methylstärke teilweise aus. — Mol.-Gewicht in Wasser 1830⁴⁾. Methylerte Weizenstärke⁵⁾: Mol.-Gewicht in Wasser, nach der Gefrieremethode 1060. — Methoxylgehalt 25,2%;

$$[\alpha]_D = \frac{+1,58 \cdot 9,1868}{0,5 \cdot 1 \cdot 0,1605} = +181^\circ$$

Methylerte Reisstärke: Methoxylgehalt 31,46%. Mol.-Gewicht in Wasser 844. —

$$[\alpha]_D = \frac{+3,08 \cdot 15,718}{0,5 \cdot 1 \cdot 0,507} = +191^\circ$$

Methylerte Maisstärke: Methoxylgehalt 30,49%. — Mol.-Gewicht in Wasser etwa 900—1200. — Physiologische Eigenschaften: Wird von den Fermenten des Schnecken-darmes nicht gespalten⁵⁾.

Stärkeäthyläther⁶⁾. Aus in 10 proz. Natronlauge gelöster Stärke und Diäthylsulfat bzw. Äthyljodid erhält man je nach der Menge des Alkylierungsmittels Stärkeäthyläther, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser unterscheiden. Der in heißem Wasser unlösliche oder wenig lösliche Äther, eine weiße pulverige oder flockige Masse, ist in kaltem Wasser, Ameisensäure, Essigsäure, wässrigem Pyridin löslich, in Alkohol wenig löslich. Der in heißem und kaltem Wasser unlösliche Äther, ein weißes Pulver, ist leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, Ameisensäure, Anilin, Pyridin, Aceton, Chloroform, Tetrachlormethan, Toluol, Terpentinöl usw.⁶⁾.

¹⁾ Johannes Kerb, Biochem. Zeitschr. **100**, 3—14 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 285.

²⁾ John C. Northrop u. S. M. Nelson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 472—479 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 943.

³⁾ Max Samec, Kolloidchem. Beihefte **6**, 23 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 719.

⁴⁾ P. Karrer u. C. Nägeli, Helv. chim. acta **4**, 185 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 935; P. Karrer, Helv. chim. acta **3**, 620 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 880.

⁵⁾ P. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz u. A. Wälti, Helv. chim. acta **4**, 678 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 320.

⁶⁾ Leon Lilienfeld, Österr. Pat. 82 866; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 41.

Acetylstärke¹⁾: Weizenstärke wurde ohne Katalysator durch Essigsäureanhydrid überhaupt nicht angegriffen, bei 35° in Gegenwart von Katalysator auch nicht in Lösung gebracht. H₂SO₄, HJ, HBr, HCl waren die Reihenfolge bei der Einwirkung; Pyridin, ZnCl₂ und Natriumacetat wirkten sehr schwach oder überhaupt nicht ein.

Versuche	Stärke	H ₂ SO ₄	0,00355 Mol. bei 35°	0 024	Acetylierungs- geschwindigkeit in 1 Stunde
	"	RBr	0,0172 " "	35° 0,054	
	"	HJ	0,0092 " "	35° 0,009	
	"	H ₂ SOH	0,0149 " "	35° 0,073	

Carbonat der Stärke²⁾. Darstellung nach D.R.P. 268 621 (siehe bei Rohrzucker-carbonat).

Jodstärke. Die Empfindlichkeit der Reaktion zwischen Jod und Stärkekleister beträgt nach Chrétien und Vandenberghé bei 10° 0,10 cem $\frac{1}{100}$ n-Jodlösung³⁾. Lottermoser⁴⁾ bestätigt die Feststellung von Mylius⁵⁾, daß zur Blaufärbung der Stärke durch Jod die Gegenwart von Jodionen notwendig ist. Die Messung des Potentials Jod-Jodion in einer Stärkelösung ergibt die typische Adsorptionskurve $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$ (Freundlich). Kaliumjodid scheint merklich von Stärke nicht adsorbiert werden. Die Adsorption von Trijodionen macht sich nur bei 0,01 n-Kaliumjodidlösung merkbar, bei 0,1 n- und 0,2 n-Lösungen kann sie völlig vernachlässigt werden⁶⁾. Ermittlung der Jodbindungsfähigkeit der Stärke und ihrer Bestandteile⁷⁾. Jodstärke quillt bei höherer Temperatur als J-freie Stärke. — Gequollene und gelöste Stärke bindet J weniger stark als pulverförmige. Bei niedriger Temperatur wird mehr J adsorbiert als bei höherer. Die Adsorption von J durch Stärke verläuft quantitativ, auch bezüglich der Nachadsorption, wie diejenige durch Kohle⁸⁾. Hat sich bei der Behandlung infizierter Wunden sehr gut bewährt. Bei einem Gehalte entsprechend $\frac{1}{50000}$ J werden innerhalb 24 Stunden bei 37° Streptokokken, Pyocyaneus- und Colibacillen abgetötet, Staphylokokken schon bei zehnfach geringerem Gehalte⁹⁾.

Stärke-Natriumhydroxyd¹⁰⁾ (C₁₂H₂₀O₁₀ · NaOH)_x. — Enthält 6,31% Na.

Barytverbindung der Stärke¹¹⁾, Enthält 31,94—32,32% C; 5,37—5,48% H; 15,06% Ba. —

Lösliche Stärke (Bd. II, S. 154; Bd. VIII, S. 39).

Bildung. Eine stärkeähnliche Substanz wird als lösliche Stärke bezeichnet. Sie wird auch aus Glycerin und Mannit durch Aspergillus niger gebildet, bei Gegenwart freier Säuren und bei erhöhter Temperatur. Die Bildung der löslichen Stärke hängt wesentlich auch vom Nährboden ab; ausschlaggebendes Moment ist die H⁺-Konzentration. Organische Säuren dienen als C-Quelle und als Stimulans¹²⁾. Bei einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration bildet Aspergillus niger aus zahlreichen Kohlenstoffverbindungen in der Nährlösung lösliche Stärke¹³⁾.

¹⁾ Boeseke, S. C. v. d. Berg, u. A. H. Kerstjens, Rev. trav. chem. Pay-Bas **35**, 320—345; Chem. Centralbl. **1916**, II, 173.

²⁾ Armin Hochstetter, D.R.P. 268 621, ausg. 22. 12. 1913; Chem. Centralbl. **1914**, I, 310.

³⁾ E. Chrétien u. H. Vandenberghé, Annales de Chim. analyt. appl. [2] **3**, 19—23 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 695.

⁴⁾ A. Lottermoser, Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 427—428 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 946.

⁵⁾ Mylius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 688 [1887].

⁶⁾ A. Lottermoser, Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 427—428 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 946.

⁷⁾ John Mellanby, Biochem. Journ. **13**, 28 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 256.

⁸⁾ L. Bercezel, Biochem. Zeitschr. **84**, 106—117 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 335.

⁹⁾ Auguste Lumière, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **165**, 376—377 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 39.

¹⁰⁾ P. Karrer, Helv. chim. acta **4**, 816 [1921].

¹¹⁾ P. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz u. A. Wälti, Helv. chim. acta **4**, 678 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 320.

¹²⁾ F. Boas, Biochem. Zeitschr. **81**, 80—86 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 29.

¹³⁾ F. Boas, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **37**, 50 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 888.

Über die physikalisch-chemischen Änderungen bei der Bildung der löslichen Stärke bei verschiedenen Temperaturen haben Samec und Jencic¹⁾ Versuche angestellt.

Bei 105° getrocknete Stärke wurde bei verschiedenen Temperaturen mit wechselnden Mengen trockenem Salzsäuregas behandelt. Die Stärke absorbiert dabei schnell die Salzsäure unter Bildung löslicher Stärke. Diese Bildung hängt von der Höhe der Temperatur und der Länge der Einwirkung der Säure ab. Beim Erhitzen auf mittlere Temperatur war die Umwandlung in 1/2 Stunde vollendet. Der gleiche Effekt wurde in der Kälte innerhalb 24 Stunden erreicht, Anwendung hoher Temperaturen führt zur Bildung von Dextrin. Beide Prozesse laufen jedoch stets nebeneinander her, so daß die lösliche Stärke des Handels stets mehr oder weniger Dextrin enthält²⁾.

Darstellung. Die größte Menge lösliche Stärke resultiert durch Einwirkung von 0,75 Vol. % konzentrierte Salzsäure in 95 proz. Alkohol und Erwärmen für 10 Minuten³⁾. In einem Kolben werden 100 g 95 proz. Alkohol, 5 g H₂SO₄ und 25 g Weizen-, Reis- oder Maisstärke, geschüttelt, 15 Minuten zum Sieden erhitzt (Rückflußkühler) und hiernach auf dem Filter bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit kaltem Wasser gewaschen. Die gewonnene Stärke löst sich in kaltem Wasser nicht, aber in warmem sehr leicht⁴⁾.

Bestimmung: Die quantitative Bestimmung der löslichen Stärke in Gegenwart von Stärke und den hydrolytischen Spaltprodukten; Einzelheiten der Ausführung siehe das Original⁵⁾.

Physiologische Eigenschaften: Drusestr. ptokokkus spaltet lösliche Stärke unter Bildung von Säure⁶⁾. Pankreasamylase⁷⁾ ergibt bei der Einwirkung auf lösliche Stärke höhere Werte für den gebildeten Zucker als dem Maltosegehalt entsprechen würde, wahrscheinlich bildet sich Glucose. Die Osazonreaktion gelang aber nicht. Malzamyase gibt neben Maltose geringe Mengen Glucose. Takadiastase und Amylase aus *Aspergillus oryzae* bilden etwas mehr Glucose. Amylasen geben mehr Dextrin. Wahrscheinlich sind Maltose, Dextrin, Glucose nicht die einzigen Reaktionsprodukte der Amylasewirkung auf lösliche Stärke⁸⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bei der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung gelingt es, lösliche Stärke in erheblichem Umfange zu hydrolysieren. — Gleichzeitig scheint sich vielleicht durch einen synthetischen Vorgang etwas unlösliche Stärke zu bilden⁹⁾.

Derivate: Barytverbindung der löslichen Stärke¹⁰⁾. — Enthält 30,85—31,51% C; 5,39 bis 5,43% H; 17,82% Ba.

Amylose und Amylopektin.

Darstellung: Versetzt man eine Stärkelösung mit Aceton, so scheidet sich ein flockiger Niederschlag und allmählich ein feines Pulver ab. Die zunächst ausfallende klebrige Masse entspricht dem Amylopektin, das Pulver entspricht den Amylosen Gruzewskas. Das mit Alkohol oder Aceton erhaltene Koagulum ist verschieden, je nachdem man es aus länger oder kürzer gekochten Stärkelösungen ausgefällt hat¹¹⁾.

¹⁾ M. Samec u. S. Jencic, Kolloidchem. Beihefte **7**, 137—171 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 946.

²⁾ Francis C. Frary u. Arthur C. Dennis, Journ. of industr. a. engin. chem. **7**, 214—216 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 1251.

³⁾ James Craig Small, Journ. of Amer. Chem. Soc. **41**, 113—120 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 47.

⁴⁾ A. Leulier, Journ. Pharm. et Chim. **18**, 291 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 857.

⁵⁾ James Craig Small, Journ. of Amer. Chem. Soc. **41**, 107—112 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 47.

⁶⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. I, Abt. **76**, 111—117 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

⁷⁾ Schlesinger, Journ. of Amer. Chem. Soc. **34**, 1105 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1035.

⁸⁾ H. C. Sherman u. P. W. Punnet, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 1877—1885; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1124.

⁹⁾ Walther Löb, Biochem. Zeitschr. **60**, 286 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1496.

¹⁰⁾ P. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz u. A. Wälti, Helv. chim. acta **4**, 678 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 320.

¹¹⁾ M. Samec u. S. Jencic, Kolloidchem. Beihefte **7**, 137—171 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 946.

Amylose (Bd. II, S. 156; Bd. VIII, S. 40).

Darstellung: Vollkommen klare Amyloselösungen werden erhalten durch Ausziehen von Stärke, am besten Weizenstärke mit Wasser von nicht mehr als 80° während kurzer Zeit und mehrtägige Sedimentierung der mit Toluol überschütteten trüben Flüssigkeit. Durch wiederholtes Aufgießen von Wasser und Absetzenlassen lassen sich die Stärkereste so weit reinigen, daß sie bei Zimmertemperatur an Wasser keine mit Jod färbbare Substanz abgeben, sich selbst aber violett färben. Durch nochmaliges Erhitzen mit Wasser auf 80° erhält man nach dem Sedimentieren wieder eine klare Lösung, die sich mit Jod nur schwach blau färbt, nach mehrfacher Wiederholung der Operation wird schließlich auch beim Erwärmen keine durch Jod färbbare Substanz mehr abgegeben¹⁾.

Physiologische Eigenschaften: Rose-Amylose aus Amylopektin erhalten, wird bei der Speichelverdauung in vitro innerhalb 4 Stunden vollständig verdaut²⁾. Ist einer der drei Hauptbestandteile der Stärke aus Cerealien neben Amylocellulose und Amylopektin. Sie wandelt sich im Gegensatz zu Maquenne u. Roux³⁾ durch die Speichelverdauung in vitro über Amylodextrin und Erythrodextrin um, diese Dextrine werden aber so schnell verdaut, daß dieselben nur in Verdauungsgemischen mit sehr niedriger Enzymkonzentration (1 : 99) nachzuweisen sind. Ein bemerkbarer Betrag Achroodextrin geht bei der üblichen Speichelkonzentration in Lösung. Bei langsamer Verdauung wird fast der ganze Amylosebetrag nach Verlauf von 15 Minuten in Lösung als Erythrodextrin erhalten. Amylose wird unter physiologischen Bedingungen im Munde in Dextrine umgewandelt, dieselben werden im Magen verdaut⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amylose enthält viel weniger Phosphorsäure als Amylopektin, in 100 g nur 0,007 g P_2O_5 ⁴⁾. Von den untersuchten Stärkearten löst das Wasser bei derselben Temperatur ganz verschiedene Mengen von Amylose. — Entwirft man für eine bestimmte Stärke die Löslichkeitskurve ihrer Amylosen bei verschiedenen Temperaturen, so erscheint dieselbe sehr unregelmäßig und zeigt recht deutliche Stufen, was entweder auf ein Gemisch von homologen Amylosen von verschiedener Löslichkeit oder auf verschiedene Kondensationsstufen eines und desselben Körpers schließen läßt. — Die Versuche beweisen die Vielfachheit der Amylosen⁵⁾. Ist in heißem Wasser nicht wirklich löslich, sondern bildet ein Hydrogel. — Die Hauptmenge läßt sich bei 80° durch Wasser entziehen, weitere Anteile bei 90°, aber erst durch Kochen gelingt es, annähernd amylosefreie Stromata darzustellen, welche fast den ganzen Vorrat von Amylopektin enthalten, außerdem eine mit Jod sich rot oder braun färbende Substanz⁶⁾.

Amylopektin (Bd. II, S. 159; Bd. VIII, S. 40).

Darstellung: Durch Elektrolyse einer $\frac{1}{2}$ Stunde auf 120° erhitzten 2proz. Stärkelösung erhält man ein durchsichtiges Gel, das 5—8% Amylopektin enthält. Verdünnt man es auf 2%, so besitzt es eine Leitfähigkeit von $53,10^{-6}$ und nach dem osmotischen Druck ein Molekulargewicht von ca. 140 000. Die Amylose, die man gleichzeitig bei der Elektrolyse erhält, färbt sich mit Jod blau; Molekulargewicht 60—70000. Elektrische Leitfähigkeit: $3-5 \cdot 10^{-6}$. $[\alpha]_D = +189^\circ$. Durch Erhitzen mit Wasser auf 120° hydrolysiert das Amylopektin innerhalb von 8 Stunden vollständig zu Phosphorsäure und Kohlenhydrat⁷⁾. Nach Samec⁴⁾ läßt sich die Trennung von Amylose und Amylopektin besser mit einer Kalilauge von $1-1,5 \cdot 10^{-1}$ normal ausführen. — Ausbeute rund 50% Amylopektin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Durchscheinende, an Gummi arabicum erinnernde Masse. — 100 g Amylopektin enthielten 0,185 g Phosphorpentoxyd. — Eine deutliche Verschiebung des Phosphorgehaltes zugunsten des Amylopektins zeigte sich auch bei der Quellung in Wasser⁴⁾. Das Amylopektin löst sich langsam in mehreren Hundert Teilen siedenden Wassers, rascher aber und in weniger Wasser im Rohr bei 130°. Die Ungleichmäßigkeit,

¹⁾ W. Biedermann, Fermentforschung **4**, 1 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 638.

²⁾ J. C. Blake, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 1245—1260 [1916]; Chem. Centralbl. **1917** I, 431.

³⁾ Maquenne u. Roux, Ann. Chim. [8] **9**, 179 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1727.

⁴⁾ Max Samec, Kolloidchem. Beihefte **6**, 23 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 719.

⁵⁾ Ch. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **159**, 530—532 [1914].

⁶⁾ W. Biedermann, Archiv f. d. ges. Physiol. **183**, 168 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 845.

⁷⁾ Max Samec u. A. Meyer, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **172**, 1079 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 298.

mit welcher das aus den verschiedenen Stärkearten stammende Amylopektin sich der Auflösung in Wasser widersetzt, scheint auf eine Vielheit auch dieses Stärkebestandteiles hinzuweisen. — Das isolierte Amylopektin verkleistert in kaltem Wasser¹⁾. Aus Kartoffelstärke, aber nicht aus Weizen- und Leguminosenstärke lassen sich Lösungen von Amylopektin gewinnen. Die Stromata der Kartoffelstärke und der Arrowrootstärke lösen sich bei der Behandlung mit Speichel rasch und restlos. — Diese Stärkekörner enthalten eine gegen Amylosen in gequollenem Zustande viel widerstandsfähigere Modifikation des Amylopektins²⁾.

Die nach dem Verfahren von Neuberg³⁾ ausgeführte Synthese lieferte weiße, in heißem Wasser unlösliche Flocken, welche sich bei 110° rasch in Wasser lösen. Jod färbt die wässrige Lösung braunviolett. Wahrscheinlich liegt ein Calciumamylophosphat vor, bei dem einige alkoholische Hydroxyle durch Ca besetzt sind. Bei der Elektrodialyse scheidet sich an der Anode ein äußerst viscoses Gel ab. Leitfähigkeit des 0,16proz. Sols $0,63 \cdot 10^{-5}$, des Gels bei 0,98% $11,68 \cdot 10^{-5}$. Das Gel färbt sich mit Jod braunviolett. Daß ein Amylopektin vorliegt, ergibt sich aus den Eigenschaften der Erythroamylosephosphate: Leitfähigkeit in 2proz. Lösung $23,3 \cdot 10^{-5}$, Viskosität in 1proz. Lösung 17,70, Molekulargröße 75 000, P₂O₅-Gehalt 2,19⁴⁾.

Amylocellulose

nennt Biedermann eine Substanz, die bei der Behandlung von Amylopektin mit Speichel zurückbleibt. — Sie findet sich in den Stärkekörnern der Getreidearten wie der Leguminosen in zweierlei Form: 1. Als homogene, mehr oder weniger gequollene Grundsubstanz der Stromata, mit Amylopektin aufs innigste gemischt; 2. als geformte, sehr stark lichtbrechende Einlagerungen (Zentralkörperchen)⁵⁾.

Stärkeähnliche Kohlenhydrate.

Im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen⁵⁾ über die Bildung von Hexosephosphaten bei der Gärung von Glucose und Fructose mit Hefepreßsaft und über die Überführung von Glucose → Fructose im Verlauf der Gärung wurde festgestellt, daß bei der alkoholischen Gärung sowohl von Glucose wie von Fructose durch Lebedewschen Macerationsextrakt von Trockenhefe rechtsdrehende Polysaccharide entstehen. Ob die Bildung aus der Glucose resp. Fructose direkt erfolgt oder indirekt als das Resultat einer enzymatischen Einwirkung auf die Hydrolysierungsprodukte der Hexosephosphate anzusehen ist, ist zur Zeit noch nicht entschieden⁶⁾.

Bei der Ernährung der Schimmelpilze mit NH₄-Salzen häuft sich das Anion in der Nährlösung an. Unter Wirkung der Säure sind in den Zellwänden Kohlenhydrate entstanden, die jodpositive Reaktion zeigten. *Aspergillus oryzae* entwickelte bei Anwendung von Galaktose und (NH₄)₂SO₄ (31—33°) Riesenzellen mit verdickten Membranen, die mit Jod sich blau färbten. *Aspergillus niger* verhielt sich in Galaktose-NH₄-Salz-Lösungen im allgemeinen jodnegativ, in Dextrose-NH₄-Salz-Lösungen jodpositiv. — *Penicillium* arten schließen sich in ihrem Verhalten nahe an *Aspergillus niger* an. Mit *Citromyces* -Arten konnte keine einwandfreie Blaufärbung erzielt werden. — Es handelt sich hier allem Anschein nach um die Bildung von Stärke aus Zucker unter dem Einfluß der Säure durch ein Ferment⁷⁾.

¹⁾ Ch. Tanret, Bull. de la Soc. chim. de France [4] **17**, 83—97 [1913]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 73.

²⁾ W. Biedermann, Archiv f. d. ges. Physiol. **183**, 168 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 845.

³⁾ Kerb, Biochem. Zeitschr. **100**, 3 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 285.

⁴⁾ Samec u. Anka Mayer, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **173**, 321—322 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1351.

⁵⁾ Harden u. Young, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1052 [1904]; Proc. Royal Soc. London, Serie B. **80**, 299 [1908].

⁶⁾ Arthur Harden u. William John Young, Biochem. Journ. **7**, 630—636 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1363.

⁷⁾ F. Boas, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **34**, 786—796 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 795; Biochem. Zeitschr. **78**, 308 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 523.

Dextrine (Bd. II, S. 161; Bd. VIII, S. 41).

Die nicht reduzierenden Dextrine sind als Polysaccharide aufzufassen, deren Assoziationsgrad vermindert ist, ohne daß chemische Normalvalenzen gelöst wären¹⁾.

Amylodextrin (Bd. II, S. 161; Bd. VIII, S. 41).

Vorkommen: In *Monotropa*, *Cuscuta*, *Orobanch*; in *Lathraea* mit Stärke 15,76% der Trockensubstanz²⁾.

Bildung. Die Amylase des ungekeimten Roggens verflüssigt rasch Kartoffelstärkebrei bei 50° und liefert, ebenso wie ungekeimte Gerste, α -Amylodextrin³⁾.

Physiologische Eigenschaften: Amylose, einer der drei Hauptbestandteile der Stärke aus Cerealien neben Amylocellulose und Amylopektin, wandelt sich durch die Speichelverdauung in vitro über Amylodextrin und Erythrodextrin um, diese Dextrine werden aber so schnell verdaut, daß dieselben nur in Verdauungsgemischen mit sehr niedriger Enzymkonzentration (1 : 99) nachzuweisen sind⁴⁾. Wird durch das Enzym, Achroodextrinase, das gewisse Arten des *Bacillus mesentericus* in N-haltigen Nährböden bilden, sehr schnell in Achroodextrin verwandelt⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ist nach röntgenphotographischen Beobachtungen kristallinisch⁶⁾.

Derivate: Verfahren zur Herstellung kolloidallöslicher Fluorcalcium-Amylodextrinpräparate dadurch gekennzeichnet, daß Fluorsalze in Lösung von Amylodextrin mit löslichen Calciumsalzen umgesetzt werden. Die Präparate sollen therapeutisch als Zusatz zu Backwaren verwendet werden⁷⁾.

Verfahren zur Herstellung kolloidallöslicher Calciumphosphate und Calciumsulfat-Amylodextrinpräparate dadurch gekennzeichnet, daß man in wässriger Lösung von Amylodextrin oder von Amylodextrin enthaltenden Kohlenhydraten nach den Methoden der Salzbildung oder doppelter Umsetzung Calciumphosphat oder Calciumsulfat erzeugt und die Produkte in fester Form durch Füllen mit organischen Lösungsmitteln oder durch vorsichtiges Eindampfen der erhaltenen Lösung im Vakuum abscheidet. Die Produkte sollen in der Therapie Verwendung finden⁸⁾. Verfahren zur Herstellung eines haltbaren, kolloidallöslichen Kieselsäureamylo-dextrinpräparats, dadurch gekennzeichnet, daß man Kieselsäure in Amylodextrinlösung aus Silicaten mittels Säuren oder durch Verseifung von Kieselsäureestern oder von Siliciumhalogeniden erzeugt. Das Produkt läßt sich durch Alkohol oder Aceton in fester Form ausfällen und bei niedriger Temperatur trocknen. Das Kieselsäureamylo-dextrin soll in sterilisierter Lösung und in fester Form therapeutischen Zwecken dienen⁹⁾.

Erythrodextrin (Bd. II, S. 165; Bd. VIII, S. 41).

Vorkommen: In den holzigen Organen des Maulbeerbaumes scheint es vorhanden zu sein¹⁰⁾.

Darstellung: Dextrine aus Maisstärke enthalten neben Erythrodextrin Amylocellulose bzw. Amylodextrin, das sich bei der Analyse der durch Jodwasser hervorgerufenen Färbung

¹⁾ P. Karrer u. C. Nägeli, *Helv. chim. acta* **4**, 185 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 935.

²⁾ Julius Zellner, *Monatshefte f. Chemie* **35**, 333—374 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 492—494.

³⁾ J. Levett Baker u. H. F. E. Hulton, *Journ. of Chem. Soc. London* **119**, 805 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 734.

⁴⁾ J. C. Blake, *Journ. of Amer. Chem. Soc.* **38**, 1245—1260 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 431.

⁵⁾ J. Effront, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **164**, 415—416 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 60.

⁶⁾ R. v. Herzog u. W. Jancke, *Naturwissensch.* **9**, 320 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, IV, 287.

⁷⁾ Leimwerk Dr. E. Laves, D.R.P. 325 561; *Chem. Centralbl.* **1920**, IV, 631. *Zus.-Pat.* zu Nr. 323 783; *Chem. Centralbl.* **1920**, IV, 491.

⁸⁾ Leimwerk Dr. E. Laves, D.R.P. 323 783, Kl. 12; *ausg.* 1920; *Chem. Centralbl.* **1920**, IV, 491.

⁹⁾ Leimwerk Dr. E. Laves, D.R.P. 323 596, *ausg.* 1920; *Chem. Centralbl.* **1920**, IV, 492.

¹⁰⁾ Luciano Pigorini, *Arch. di Farmacol. sperim.* **23**, 187—192 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 59.

mittels Lovibondgläsern durch vorhandenes Blau erkennen läßt. Blake¹⁾ hat gezeigt, daß man aus Dextrinlösungen durch festes Ammoniumsulfat eine schwerere Schicht abscheiden kann, die neben Ammoniumsulfat, das man durch Erhitzen mit Bariumcarbonat entfernen kann, fast alles Erythroextrin enthält, während die übrigen organischen Stoffe in der leichteren Schicht bleiben. Das so gereinigte Erythroextrin hat weitgehende Ähnlichkeit mit Erythroextrin aus Weizenstärke, so daß man es wohl für einen einheitlichen Stoff ansehen kann¹⁾.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch das Enzym, Achrooextrinase, das gewisse Arten des *Bacillus mesentericus* in N-haltigen Nährböden bilden, sehr schnell in Achrooextrin verwandelt²⁾. Erythroextrin, als Zwischenstufe bei dem diastatischen Abbau der Kartoffelstärke. Die Geschwindigkeit der Verzuckerung läßt nach, wenn der Hauptteil der noch nicht verzuckerten Stärke in Erythroextrine übergegangen ist. Die Verzuckerungsgeschwindigkeit der Achrooextrine ist kleiner als die der Erythroextrine und diese ist wieder kleiner als die der Amylodextrine. — Die mittleren Molekulargrößen für Erythroextrine fand man zu 6200—7000³⁾.

Wurde mit zehn verschiedenen Hefearten einem Gärungsversuch unterworfen. In einem 50-cm-Kolben wurden 0,2 g Dextrin in 25 cm Hefewasser gelöst, unter Watteverschluß bei 120° sterilisiert, wenig Hefereinkultur zugegeben und 4 Tage bei 25—30° gären gelassen; nach dem Filtrieren wurde die Hälfte des Filtrats abdestilliert mit dem Destillat die Jodoformreaktion ausgeführt und nach 24 Stunden die Menge des Jodoforms geschätzt. Die in der Tabelle angeführten Zahlen beziehen sich auf die Menge Jodoform, ein Fragezeichen bedeutet, daß nur eine Trübung der Flüssigkeit eingetreten ist, jedoch kein Niederschlag ausgefallen ist, ein Strich bedeutet keine Jodoformbildung.

Benutzte Hefeart	Erythroextrin [α] _D = 193,1°	Erythroextrin [α] _D = 196,0°
<i>Mucor Rouxii</i>	2	2
<i>Saccharomyces suavelens</i>	?	?
<i>Schizosaccharomyces Pombe</i>	2	1
Hefe Sinner II	?	?
<i>Saccharomyces thermantitoni</i>	—	—
„ <i>fragilis</i>	—	—
„ <i>exiguus</i>	—	—
„ <i>Marxianus</i>	—	—
„ <i>ellipsoideus</i> II	—	—
„ <i>Pasteurianus</i> I	—	—

Die Dextrine werden durch Hefe langsamer vergoren als Glucose, die Achrooextrine schneller als die Erythroextrine. Ihr Verhalten gegen *Saccharomyces suavelens*, welche nach Lintner β -Methylglucosid spaltet, macht das Vorhandensein von β -Bindungen in ihrem Molekül wahrscheinlich. Hefearten, die α -Methylglucosid vergären, üben auf die Dextrine nur sehr geringe Wirkung aus⁴⁾.

Achrooextrin (Bd. II, S. 166).

Bildung: Amylo- und Erythroextrin wird durch das Enzym Achrooextrinase, das gewisse Arten des *Bacillus mesentericus* in N-haltigen Nährböden bilden, sehr schnell in Achrooextrin verwandelt²⁾.

Physiologische Eigenschaften: Bei der Verdauung der Amylose (einer der drei Hauptbestandteile der Stärke aus Cerealien) geht ein bemerkbarer Betrag Achrooextrin bei der üblichen Speichelkonzentration in Lösung⁵⁾.

¹⁾ J. C. Blake, Journ. of Amer. Chem. Soc. **42**, 2673—2678 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 563.

²⁾ J. Effront, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **164**, 415—416 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 60.

³⁾ Wilhelm Biltz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 1532—1536 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 31.

⁴⁾ Oskar v. Friedrichs, Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi **5**, Nr. 3, 14 S. [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 762—763.

⁵⁾ J. C. Blake, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 1245—1260 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 431.

Achroodextrine als Zwischenstufen bei dem diastatischen Abbau der Kartoffelstärke. Die Geschwindigkeit der Verzuckerung läßt nach, wenn der Hauptteil der noch nicht verzuckerten Stärke in Erythroextrin übergegangen ist; ein zweites Mal läßt sie nach im Gebiete der Achroodextrine, d. h. die Verzuckerungsgeschwindigkeit der Achroodextrine ist kleiner als die der Erythroextrine und diese ist wieder kleiner als die der Amylodextrine. — Die mittleren Molekulargrößen für Achroodextrine fand man zu 3700¹⁾.

Wurde mit zehn verschiedenen Hefearten einem Gärungsversuch unterworfen²⁾. In einem 50-cm-Kolben wurden 0,2 g Dextrin in 25 cm Hefewasser gelöst, unter Watteverschluß bei 120° sterilisiert, wenig Hefereinkultur zugegeben und 4 Tage bei 25—30° gären gelassen; nach dem Filtrieren wurde die Hälfte des Filtrats abdestilliert, mit dem Destillat die Jodoformreaktion angestellt, und nach 24 Stunden die Menge des Jodoforms geschätzt. Die in der Tabelle angeführten Zahlen beruhen auf der Menge Jodoform, ein Fragezeichen bedeutet, daß nur eine Trübung der Flüssigkeit eingetreten ist, jedoch kein Niederschlag ausgefallen ist, ein Strich bedeutet keine Jodoformbildung. Die Dextrine werden durch Hefe langsamer vergoren als Glucose, die Achroodextrine vergären schneller als die Erythroextrine. Ihr Verhalten gegen Saccharia suaveolens, welche nach Lintner β -Methylglucosid spaltet, macht das Vorhandensein von β -Bindungen in ihrem Molekül nicht unwahrscheinlich. Hefearten, welche α -Methylglucosid vergären, üben auf die Dextrine nur sehr geringe Wirkung aus. Das Achroodextrin $[\alpha]_D = 162,6^\circ$, wurde durch untergärende Betriebshefe nach 60 Stunden zu 21,20% vergoren²⁾.

Benutzte Hefeart	Achroodextrin $[\alpha]_D = 162,6^\circ$	Achroodextrin $[\alpha]_D = 172,8^\circ$	Achroodextrin $[\alpha]_D = 179,0^\circ$
Mucor Rouxii	3	3	3
Saccharia suaveolens	3	3	2
Schizosaccharomyces Pombe	3	3	3
Hefe Sinner II	2	1	?
Saccharomyces thermantiton	1	1	1
„ fragilis	—	—	—
„ exiguus	?	?	—
„ Marxianus	—	—	—
„ ellipsoideus II	—	—	—
„ Pasteurianus I	?	?	?

Maltodextrin (Bd. II, S. 168).

Physiologische Eigenschaften: Windisch hat die Maltodextrine schon seit vielen Jahren preisgegeben. Auf die Maltodextrine und Dextrine als Vollmündigkeitsstoffe hat er schon lange verzichtet³⁾.

Dextrin (Bd. II, S. 172; Bd. VIII, S. 41).

Vorkommen: In den holzigen Organen des Maulbeerbaumes scheint es vorhanden zu sein⁴⁾. In der Bohne 3,71%⁵⁾. Der Dextringehalt der Brotkruste und des Zwiebacks ist gering; starke Bräunung ist auf Caramelisierung und nicht auf Dextrinbildung zurückzuführen. Ein gleichmäßiger Rückgang im Zuckergehalt nach der Entfernung des Dextrins ist nicht erkennbar⁶⁾. Dextrine sind in Mehl ursprünglich nicht vorhanden. Beim Backen nehmen die

¹⁾ Wilhelm Biltz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 1532—1536 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 31.

²⁾ Oskar v. Friedrichs, Arkiv f. Kemi, Mineralogi och Geologi **5**, Nr. 4, 14 S. [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 762—763.

³⁾ W. Windisch, Wochenschr. f. Brauerei **38**, 217—218 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1332.

⁴⁾ Luciano Pigorini, Arch. di Farmacol. speriment. **23**, 187—192 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 59.

⁵⁾ W. H. Peterson u. Helen Churchill, Journ. of Amer. Chem. Soc. **43**, 1180—1185 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1430.

⁶⁾ H. Kalning u. A. Schleimer, Zeitschr. f. d. ges. Getreidewesen **11**, 112—114 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 342.

Dextrine bedeutend zu, unter dem Einfluß von Enzymen. Die Temperatur des Teigwassers übt dabei einen bedeutenden Einfluß aus. Auch der Säuregrad wird durch Enzyme beeinflusst¹⁾.

Bildung: Als Abbauprodukt des vegetabilischen Kohlenstoffs aus Cellulose²⁾. Die Einwirkung der Amylase des gekeimten Roggens auf Kartoffelstärkebrei; bei 50° bildet sich Dextrin³⁾.

Darstellung: Die Stärke wird bis zur Quellung erwärmt und darauf mit pulverförmiger, mit konzentrierter Säure angesetzter Stärke vermischt, worauf das Gemisch langsam durch indirekte Erhitzung auf eine für die Herstellung des Dextrins zweckentsprechende Temperatur zwischen 105—150° erwärmt wird⁴⁾. Verfahren zur Gewinnung von Zucker und Dextrinen aus Holz und anderen cellulosehaltigem Material⁵⁾.

Bestimmung: In Nahrungsmitteln kann der Dextringehalt ermittelt werden mit Hilfe des Verfahrens von Lajoux und Ronnet⁶⁾. Die Methode von Lamb und Harvey⁷⁾ ist nicht genügend genau. Folgendes Verfahren gibt Resultate mit einer Fehlergrenze unter 5%. Man erwärmt 1 g des zu untersuchenden Produktes mit 30 ccm Wasser bis zur Verkleisterung, nach dem Abkühlen werden 50 ccm einer kaltgesättigten Bariumhydroxydlösung zugefügt. Nach Auffüllen mit Wasser auf 100 ccm, werden 50 ccm in einer Platinschale mit n-HCl titriert, die schwache rosa Färbung durch 2—3 Tropfen Bariumhydroxydlösung zurückgenommen und nach dem Verdampfen bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nachher wird verascht und nochmals gewogen. Die Differenz ist Dextrin in 50 ccm⁸⁾.

Bestimmung von Dextrin und Zucker in Nahrungsmitteln⁹⁾. Die Methode erlaubt die Bestimmung der wichtigsten Zuckerarten in Marmeladen usw. neben Dextrin. Als Ausgangsmaterial dient eine Stammlösung folgender Zusammensetzung: 20 g der gut gemischten Mittelprobe werden in lauwarmem Wasser verteilt, bzw. gelöst, mit Bleiessig geklärt und das Filtrat auf 200 ccm verdünnt. — Wenn nötig, wird mit Tierkohle durchgeschüttelt, und das blanke Filtrat mit festem Natriumbicarbonat entbleit, dann filtriert. — Mit dieser Stammlösung werden folgende Bestimmungen ausgeführt.

1. Reduktionsvermögen der Stammlösung. 10 ccm der Stammlösung auf 100 ccm aufgefüllt (Lösung B) und das Reduktionsvermögen bestimmt mit Hilfe von Fehlingscher Lösung, die so eingestellt ist, daß 10 ccm = 0,05 g Invertzucker entsprechen. — Reduzieren x ccm der Lösung B 10 ccm Fehlingsche Lösung, so enthalten 100 ccm Stammlösung

$$\frac{0,05 \cdot 100 \cdot 100}{x \cdot 10} = p \text{ g Invertzucker}$$

$$(I) \quad p = G + L$$

wobei G die Menge der Glucose, L die Menge der Fructose bedeutet.

2. Reduktionsvermögen der Stammlösung nach der Inversion. 10 ccm der Stammlösung werden mit 5 ccm normaler Salzsäure invertiert, abgekühlt, durch Zusatz von 5 ccm normaler Natronlauge neutralisiert und auf 10 ccm aufgefüllt (Lösung C). — Diese Lösung wird wiederum mit der obigen auf Invertzucker eingestellten Fehlingschen Lösung gemessen, wobei y ccm der Lösung C verbraucht werden. — 100 ccm Stammlösung enthalten dann nach der Inversion q g Zucker.

$$q = \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 100}{y \cdot 10} \text{ g.}$$

¹⁾ A. Heiduschka u. J. Deiniger, Zeitschr. d. f. ges. Getreidewesen **12**, 167 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 55.

²⁾ G. Chardet, Revue génér. de Chim. pure et appl. **17**, 214—218 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1001.

³⁾ J. L. Baker u. H. F. E. Hulton, Journ. of Chem. Soc. London **119**, 805 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 734.

⁴⁾ Dextron Automat. G. m. b. H., D.R.P. Kl. 89 k 286 262 vom 22. 6. 1912 [2. 8. 1915].

⁵⁾ Zellstoffabrik Waldhof und Valentin Hottenroth, D. R. P. 340 212. Kl. 89 i vom 12. 12. 1919, ausg. 3. 9. 1921; Zus.-Pat. zum D.R.P. 309 150; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1040.

⁶⁾ H. Lajoux u. L. Ronnet, Journ. Pharm. et Chim. **16**, 199—209 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 778.

⁷⁾ Lamb u. Harvey, Journ. Soc. Dyers Col. **34**, 10 [1918].

⁸⁾ F. W. Babington u. C. E. Watson, Journ. Soc. Chem. Ind. **37**, T. 257—258 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 925.

⁹⁾ C. F. Muttelet, Ann. des Falsificat. **7**, 372—380 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 952.

Die Differenz $p - q$ ist der aus dem Rohrzucker gebildete Invertzucker. Das Gewicht des letzteren erhält man durch die Rechnung:

$$\text{Rohrzucker} = S = (p - q) \cdot 0,95.$$

3. Reduktionsvermögen der Stammlösung nach der Verzuckerung im Autoklaven. — 10 ccm Stammlösung werden mit 5 ccm normaler Salzsäure auf 50 ccm verdünnt und unter Watteverschluß 20 Minuten im Autoklaven auf 100° erhitzt, dann abgekühlt, mit 5 ccm normaler Kalilauge neutralisiert und auf 100 ccm aufgefüllt (Lösung D). Es wird das Reduktionsvermögen gegen 10 ccm Fehlingscher Lösung ermittelt, wobei 7 ccm der Lösung D verbraucht werden. — Bedeutet dann m die Menge des gebildeten Invertzuckers, so ist in der Stammlösung

$$m = \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 100}{z \cdot 10},$$

$$m - q = \text{Invertzucker aus Dextrin.}$$

$$\text{Die Menge des Dextrins } A = (m - q) \cdot 0,90.$$

4. Polarisation der Stammlösung. — Es wird das Drehungsvermögen der Stammlösung in 2-dm-Rohr bei 20° ermittelt. Bedeutet a die Drehung der vorhandenen Glucose, und b diejenige der vorhandenen Fructose, c die Drehung des Rohrzuckers, und δ diejenige des Dextrins, so ist die Gesamtdrehung D ,

$$(II) \quad D = a + b + c + \delta$$

Das Gewicht des Rohrzuckers ist S und des Dextrins A , beide Größen sind bekannt,

$$c = \frac{66,5 \cdot 2 \cdot \delta}{100} = 1,33^\circ \cdot \delta,$$

$$\delta = \frac{195^\circ \cdot 2 \cdot A}{100} = 3,90^\circ \cdot A.$$

Unter Einsetzung der so gewonnenen Werte ergibt sich die Gleichung

$$(III) \quad D - (c + \delta) = a + b = \delta.$$

Zur Bestimmung der Glucose und Fructose dienen die Gleichungen

$$G + L = p$$

$$\text{und} \quad a + b = \delta.$$

Sind a und b die Drehungen von S und L , so ist

$$a = \frac{+53^\circ \cdot 2 \cdot G}{100} = 1,06^\circ \cdot G,$$

$$\text{und} \quad b = \frac{-93,5^\circ \cdot 2 \cdot L}{100} = -1,87^\circ \cdot L.$$

Unter Einsetzung dieser Werte in Gleichung (II) erhält man

$$\delta = 1,06 \cdot G - 1,87 \cdot L,$$

$$\text{oder} \quad G = \frac{\delta - (1,87 \cdot L)}{1,06}.$$

Dieser Wert, in Gleichung (I) übertragen, ergibt

$$\frac{\delta + (1,87 \cdot L)}{1,06} + L = p,$$

$$\text{oder} \quad L = \frac{(1,06 \cdot p) - \delta}{2,93},$$

$$\text{und} \quad G = (p - L).$$

Physiologische Eigenschaften: Der Aufbau der durch die Schimmelpilze (*Aspergillus*- und *Penicillium*-arten) in geeigneten Nährlösungen (sterilisierte Zuckerlösungen mit NH_4 -Salzen der Mineralsäuren, 0,2% MgSO_4 und K_2HPO_4) gebildeten Pilzstärke erfolgt zum Teil

(im Mycel) auch noch aus Dextrin¹⁾. Dextrin wird von *Micrococcus spumaeformis* nicht assimiliert²⁾. *Drusestreptococcus* spaltet Dextrin unter Bildung von Säure³⁾.

Keine Bildung von Säuren durch *Bacillus phenologenes* in Peptonwasser mit Dextrin usw.⁴⁾. Wird von der Hefeart *Debaryomyces Matruchoti* in keiner Weise angegriffen⁵⁾. Wird von *Oospora cycloidea* und *O. radiata* schwach vergoren⁶⁾. *Bacterium acetaethylicum* bildet aus 2 proz. Dextrinlösung unter Zusatz von 1% Pepton und 2% CaCO_3 zur Bindung entstehender Ameisensäure 6—7% Aceton und 14—16% Alkohol⁷⁾. Kann bei der rectalen Ernährung als Kolloid in starker Konzentration (20—25%) gegeben werden, also in Lösungen von 2—3fach. Nährwert von Glucoselösungen⁸⁾.

Amylose, einer der drei Hauptbestandteile der Stärke aus Cerealien neben Amylocellulose und Amylopektin wandelt sich durch die Speichelverdauung in vitro über Amylodextrin und Erythro-dextrin um, diese Dextrine werden aber so schnell verdaut, daß dieselben nur in Verdauungsgemischen mit sehr niedriger Enzymkonzentration (1:99) nachzuweisen sind. Bei langsamer Verdauung wird fast der gesamte Amylosebetrag nach Verlauf von 15 Minuten in Lösung als Erythro-dextrin erhalten⁹⁾. Ernährungsstudien über das Wachstum von Froschlärven (*Rana pipiens*)¹⁰⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Über die Löslichkeit hat Lewis¹¹⁾ Versuche angestellt.

Löslichkeit bei 20—25° in 100 g 50 proz. Pyridin: 102,00 g; in 100 g reinem Pyridin 65,44 g¹²⁾.

Nach O. Winterstein werden Dextrine durch Xanthhydrol nicht gefällt. Es entstehen aber Verbindungen mit Pyrrol, Indol und Skatol¹³⁾.

Derivate: Dextrinäthyläther¹⁴⁾. Aus Diäthylsulfat und einer Lösung von Dextrin in 10 proz. Natronlauge bei 100° weißes bis graues Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Methylalkohol, Alkohol, Essigsäure, Benzol.

Krystallinisches Dextrin (Bd. II, S. 177; Bd. VIII, S. 43).

Polyamylosen.¹⁵⁾

Polyamylosen werden die früher Amylosen genannten, aus Stärke durch den *Bacillus macerans* gewonnenen krystallisierten dextrinähnlichen Zucker genannt¹⁵⁾. Pringsheim und Persch untersuchten, ob es sich bei diesen Polyamylosen um Ringzuckerkomplexe handelt, in denen zwei Glucosemoleküle zweimal unter Wasseraustritt zusammengefügt sind, oder ob Anhydromaltosederivate vorliegen¹⁶⁾. — Um diese Frage zu entscheiden, benutzten sie die Methylierung der Polyamylosen. — Während aber die Einführung von 3 Acetylen in je einen

¹⁾ Friedrich Boas, *Biochem. Zeitschr.* **78**, 308—312 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 523.

²⁾ Henri Coupin, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **160**, 151—152 [1915].

³⁾ Vald. Adersen, *Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. I. Abt.* **76**, 111—117 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1915**, II, 87.

⁴⁾ Albert Berthelot, *Annales de l'Inst. Pasteur* **32** [17—36 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 130.

⁵⁾ Grigoraki u. Peju, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **85**, 459—462 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 1037.

⁶⁾ W. Boblioff-Pleißer, *Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt.* **46**, 390—426 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, II, 1052.

⁷⁾ John H. Northrop, Lauren H. Ashe u. R. R. Morgan, *Journ. of industr. a. engin. chem.* **11**, 723—727 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, II, 718.

⁸⁾ Carl von Noorden, *Therapeut. Monatshefte* **34**, 1—4 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 579.

⁹⁾ J. C. Blake, *Journ. of Amer. Chem. Soc.* **38**, 1245—1260 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 431.

¹⁰⁾ A. D. Emmett u. Floyd P. Allen, *Journ. of Biolog. Chem.* **33**, 325 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 645.

¹¹⁾ W. K. Lewis, *Journ. of industr. a. engin. chem.* **6**, 308 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 1883.

¹²⁾ William M. Dehn, *Journ. of Amer. Chem. Soc.* **39**, 1399—1404 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1918**, I, 49.

¹³⁾ E. Winterstein, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **105**, 25—31 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1919**, IV, 421.

¹⁴⁾ L. Lilienfeld, *Osterr. Pat.* 82 866; *Chem. Centralbl.* **1921**, IV, 41.

¹⁵⁾ Hans Pringsheim u. Walter Persch, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **54**, 3162 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1922**, I, 321.

¹⁶⁾ P. Karrer, *Helv. chim. acta* **4**, 811 [1921].

Glucoseres eine Verkleinerung des Polyamylosemoleküles bewirkt, findet bei der Methylierung der Tetraamylose keine Depolymerisation statt.

Die Natriumhydroxydverbindungen der Amylosen haben folgende Zusammensetzungen ¹⁾.

Diamylose-Natriumhydroxyd $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$,

α -Tetraamylose-Natriumhydroxyd $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH)_2$,

β -Hexaamylose-Natriumhydroxyd $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH)_3$,

α -Octaamylose-Natriumhydroxyd $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH)_4$.

Daraus geht hervor, daß in den polymeren Anhydrozuckern pro Mol. des Grundkörpers 1 Mol. Natriumhydroxyd fixiert wird. Man hat daher in der Darstellung der Natriumhydroxyd-Additionsverbindungen polymerer Anhydrozucker ein Mittel, die Molekulargröße des dem polymeren Saccharid zugrunde liegenden Anhydrozuckers zu bestimmen ¹⁾.

Darstellung der Polyamylosen: Nach Schardinger bereitet man zuerst einen 5% Stärke enthaltenden Kleister. Dieser wird dann mit Kartoffelteilen, auf denen sich der *Bacillus macerans* genannte Mikroorganismus während einiger Tage entwickelt hat, beimpft. — Bei einer Temperatur von 48° findet eine Verflüssigung der Stärke statt, wobei anfangs Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach etwa einer Woche wird durch einen Heißwassertrichter filtriert, mit Natronlauge neutralisiert und auf ein Fünftel des ursprünglichen Volumens eingedampft. — Für die Abscheidung der krystallisierten Stärkeabbauprodukte hat Schardinger drei Verfahren angegeben. — Am besten kommt man zum Ziele, wenn man die eingedampfte Flüssigkeit mit Äther sättigt und im Eisschrank bei 5° aufbewahrt. Es fällt dann ein schwimm sandähnlicher Niederschlag aus, der abgesaugt wird. — Nach Verjagen des Äthers wird mit Chloroform gesättigt und wieder bei 5° aufbewahrt. Die sich hierbei bildende sandige Fällung wird ebenfalls abgesaugt und zusammen mit der Ätherfällung verarbeitet. — Die vereinten Fällungen werden in kochendem Wasser gelöst und wieder durch einen Heißwassertrichter filtriert. — Beim Erkalten scheidet sich neben einem feinen Schlamm eine schönkrystallisierte Substanz aus, die nach dem Waschen mit Wasser und mehrfachem Umkrystallisieren daraus rein erhalten werden kann. Sie wird β -Dextrin bezeichnet (Hexaamylose). — Die klar filtrierte Mutterlauge dieses Dextrins wird zuerst mit wenig Alkohol versetzt. — Hierbei scheiden sich etwa vorhandene gummöse Dextrine von den Resten des Dextrins β ab, nachdem diese durch Filtration entfernt sind, wird mit mehr Alkohol gefällt. — Jetzt fällt besonders nach längerem Stehen eine zweite krystallisierte Substanz, die Dextrin α (Tetraamylose) genannt wird. — Was die Mengenverhältnisse der verschiedenen Produkte beträgt, so wurde in einem Falle z. B. 70 g Dextrin α , 12 g Dextrin β und 5 g Schlamm erhalten. — Will man den Schlamm (Octaamylose) rein darstellen, so wird das Gemisch der Dextrine, welche beim Fällen des verflüssigten und eingedampften Stärkekleisters mit Chloroform ausgefallen war, in der Hitze mit Wasser gelöst und durch Kochen alles Chloroform vertrieben. Dann wird durch einen Heißwassertrichter filtriert und so viel Wasser zugegeben, daß auch nach dem Erkalten das Dextrin β noch völlig in Lösung gehalten wird. Nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird der ausgefallene Schlamm abzentrifugiert, mit Wasser angerührt und nochmals zentrifugiert. Dann läßt er sich auf einen gehärteten Filter sammeln. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus wenig wässrigem Alkohol wird ein reines, in sechseckigen Tafeln krystallisiertes Produkt gewonnen.

Amylopektin gibt bei der Vergärung mit *Bacillus macerans* auf 0,12 g Schlamm 0,3 g Hexaamylose und 0,8 g Tetraamylose aus 28 g Amylopektin ausgehend. — Amylose gab unter denselben Bedingungen auf 0,12 g Schlamm 0,2 g Hexaamylose und 1,3 g Tetraamylose.

Krystallinische Dextrine gewonnen durch Vergärung der Stärke, durch *Bacillus macerans*, durch Fällung mit Petroläther gekennzeichnet. Die Ausbeute ist besser als bei Anwendung von Chloroform oder Äther ²⁾.

α -Octaamylose (Schlamm aus Kartoffelstärke).



Bildung: Die Polymerisation der Diamylose zu Octaamylose verläuft zunächst sehr schwach exotherm, dann stark endotherm. — Eine höher polymere Form als die Octaamylose dürfte in der Reihe der α -Amylosen nicht existenzfähig sein ³⁾.

¹⁾ P. Karrer, *Helv. chim. acta* **4**, 811 [1921].

²⁾ Hans Pringsheim, *D.R.P.* 279 314, *ausg.* 15. 10. 1914; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 1135.

³⁾ P. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz u. A. Wälti, *Helv. chim. acta* **4**, 678 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1922**, I, 320.

Nachweis: Charakteristisch ist die Bromverbindung. Zur Darstellung wird der Schlamm in heißem Wasser aufgeschwemmt und Brom-Bromkaliumlösung zugegeben. Hierbei erfolgt Lösung, aus der nach dem Filtrieren der Bromkörper beim Abkühlen auskrystallisiert. Eine Lösung des Schlammes in Wasser gibt mit Bromlösung versetzt wegen zu großer Verdünnung keine Krystallisation. — Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung einer Tribromoctaamylose: $(C_6H_{10}O_5)_8 \cdot 3 Br^1$.

Physiologische Eigenschaften: Wird von Pankreassaft des Hundes nicht angegriffen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Drehungsvermögen beträgt in 50proz. Alkohol $[\alpha]_D = +131,8^\circ$ (0,0439 g, Gesamtgewicht 4,5360 g, spez. Gewicht 0,9246, Drehung bei 24° und Natriumlicht $+1,18$ ($\pm 0,001$) im 1-dm-Rohr¹). Verbrennungswärme 4610 Cal. für 1 g Substanz²). Löst sich in verdünnter Natronlauge spielend leicht³).

Derivate: d-Octaamylose-Natriumhydroxyd⁴) $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH)_4$.

α -Octaamylose-bariumverbindung²). Enthält 40,52–40,63% C, 6,56–6,84% H und 6,91% Ba. — Diese Zahlen stimmen ungefähr auf die Formel $(C_{12}H_{20}O_{10})_4 \cdot BaO$.

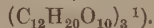
α -Hexaamylose aus Reisstärke.



Die aus Reisstärke erhaltene α -Amylose zeigt anfangs eine um etwa 6° zu niedrige Drehung. Diese Erniedrigung der Drehung ist durch das Vorhandensein von α -Hexaamylose bedingt. — Man übergießt die rohe α -Amylose mit etwa 40 cem Alkohol pro g und gibt zu dem siedenden Alkohol tropfenweise heißes Wasser zu, bis Lösung eintritt. — Nach dem Filtrieren fällt nach 24 Stunden bei Zimmertemperatur ein geringer Teil der Substanz in nadelförmigen Krystallen. — Sie wird weiter gereinigt durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol.

Sie reduziert nicht Fehlingsche Lösung, nur nach vorheriger Hydrolyse mit Säuren. Das Jodprodukt der Verbindung krystallisiert in metallglänzenden, grünen Nadeln. — Das Drehungsvermögen in wässrigem Alkohol beträgt $[\alpha]_D^{20} = +122,9^\circ$ (0,0412 g Substanz, Gesamtgewicht 6,6097 g, spez. Gewicht 0,9657, drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr um $+0,72^\circ$ nach rechts).

β -Hexaamylose (Bd. VIII, S. 43).



Ist eine polymere Form des Maltoseanhydrids und somit eine den α -Amylosen isomere Polymerisationsstufe einer Anhydromaltose³).

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Pankreasdiastase (steril aufgefangener neutralisierter Pankreassaft des Hundes) nicht angegriffen³).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sie bildet tafelförmige Krystalle, die sich unscharf bei 268° (korr.) zersetzen¹). Das Drehungsvermögen in wässriger Lösung beträgt $[\alpha]_D^{24} = +158,3^\circ$ (0,0534 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 4,9078 g, spez. Gewicht 1,0043, dreht bei 24° und Natriumlicht $+1,73^\circ$ nach rechts). Mit Jodjodkaliumlösung entsteht Trijod β -Hexaamylose $(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot 9 H_2O, 3 J$. — Charakteristisch ist noch die Dibrom- β -hexaamylose $(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot 2 Br$; sie bildet orangefarbene Prismen. — Bei der Acetylierung entsteht Triamylose-monoacetat. — Die Löslichkeit in Wasser bei 22° beträgt 1,76 g¹). — Verbrennungswärme 4165 Cal. für 1 g Substanz²). Löst sich in verdünnter Natronlauge spielend leicht³). Liefert mit Acetyl bromid bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit nur amorphe Produkte von geringem Bromgehalt. — (Es entsteht z. B. eine Substanz mit 4% Br und zeigt in Chloroform $[\alpha]_D = +145,6^\circ$.) — Die Anwesenheit von geringsten Essigsäurespuren veranlaßt die Bildung von Acetobrommaltose. Die Ausbeute beträgt, wie bei reiner Maltose²). — Gibt mit Schwefelkohlenstoff keine Verbindung⁵).

¹) Hans Pringsheim u. Franz Eisler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 2959 [1913]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2565 [1914].

²) P. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz u. A. Wälti, Helv. chim. acta **4**, 678 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 320.

³) P. Karrer, Helv. chim. acta **4**, 796 [1921].

⁴) P. Karrer, Helv. chim. acta **4**, 816 [1921].

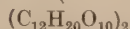
⁵) Hans Pringsheim u. Walter Persch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 3162 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 321.

Derivate: β -Hexaamylose-Kaliumhydroxyd ¹⁾, $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot KOH)_3$.

β -Hexaamylose-Natriumhydroxyd ²⁾, $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH)_3$.

β -Hexaamylose-baryumverbindung ³⁾. Enthält 28,16—28,88% C, 5,04—5,12 H und 18,04% Ba.

α -Tetraamylose (Bd. VIII, S. 43).



Physiologische Eigenschaften: Pankresadiastase (steril aufgefangener neutralisierter Pankreassaft des Hundes) greift Diamylose und α -Tetraamylose kräftig an unter Bildung reduzierenden Zuckers, der höchstwahrscheinlich Maltose ist. Die Reaktion bleibt stehen, sobald 10% Maltose gebildet worden sind. Fermente des Schneekendarmes spalten die α -Tetraamylose nicht ³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Verbrennungswärme 4186 Cal. für 1 g Substanz ³⁾.

Geht beim fünftägigen Aufbewahren in Acetylbromid bei Zimmertemperatur quantitativ in Acetobrom-maltose über. Den Prozeß hat man sich so vorzustellen, daß die Tetraamylose zunächst durch Acetylierung in acetylierte α -Diamylose verwandelt wird, worauf deren Anhydridring durch das Acetylbromid geöffnet wird. Die gebildete Acetobrommaltose wurde mit Silbercarbonat in Heptaacetylmaltose übergeführt und so identifiziert ⁴⁾. Liefert mit Acetylbromid bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit nur amorphe Produkte von geringem Bromgehalt. Die Anwesenheit von geringsten Essigsäurespuren veranlaßt die Bildung von Acetobrommaltose. — Die Ausbeute beträgt, wie bei reiner Stärke. Gibt bei der Destillation im Vakuum besonders gute Ausbeuten an Lävoglucosan. — Ist sehr leicht löslich in verdünnter Natronlauge ⁵⁾.

Derivate: Methylverbindungen. Bei der Methylierung mit Dimethylsulfat und Natronlauge entsteht kein einheitliches Produkt, dagegen ergab dieses bei weiterer Methylierung mit Methyljodid und Silberoxyd eine krystallisierte Verbindung, die jedoch nur 2 Methylgruppen auf je einen Glucoserest enthält. Beim Zutropfen von Dimethylsulfat bei 70° zu Tetraamylose in 30proz. Natronlauge im Laufe von 4 Stunden und Ausziehen mit Chloroform resultierte ein hellgelbes Pulver, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, durch Fällung aus Chloroform mit Petroläther gereinigt. Der Methoxylgehalt ist 28,12% (berechnet für je 2 OCH₃-Gruppen 32,64%). — Das Produkt gab, mit Silberoxyd und Methyljodid 16 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Ausziehen des Rückstandes mit Chloroform die **Octamethyltetraamylose** C₃₂H₅₆O₂₀. — Beim Lösen in Aceton und Fällern mit Petroläther, sechsseitige Tafeln. — Zersetzt sich bis 250° noch nicht, enthält 2 Methoxyle auf je 1 Glucosegruppe. $[\alpha]_D^{20} = +141,5$ in Alkohol; Enddrehung nach 5 Stunden + 147,3°. — Leicht löslich in Methylalkohol und Alkohol, Aceton und Benzol; reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der Säurehydrolyse. Eine weitere Methylierung bei erhöhter Temperatur gelang nicht, bei 145° trat Zersetzung ein ⁶⁾.

Bromverbindung (C₆H₁₀O₅)₄, 1½ Br, bildet hellgelbe Nadeln. — Analog zusammengesetzt ist die **Jod-tetraamylose** (C₆H₁₀O₅)₄, 4 H₂O, 1½ J.

α -Tetraamylose-Kaliumhydroxyd ⁷⁾, $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot KOH)_2$.

α -Tetraamylose-Natriumhydroxyd ⁸⁾, $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH)_2$. — Enthält 6,31% Na. —

α -Tetraamylose-Bariumverbindung ³⁾. Die Analyse stimmt ungefähr auf (C₆H₁₀O₅)₄ BaO · 3 H₂O.

Nach dem Kochen eines aus schlecht vergorenem Stärkekleister beim Fällern mit Jod, Kaliumjodidlösung erhaltenen Jodadditionsproduktes aus dunkelgrünen Nadeln, das also

¹⁾ P. Karrer, Max Staub u. A. Wälti, *Helv. chim. acta* **4**, 130 [1922].

²⁾ P. Karrer, *Helv. chim. acta* **4**, 816 [1921].

³⁾ P. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz u. A. Wälti, *Helv. chim. acta* **4**, 678 [1921]; *Chem. Centrbl.* **1922**, I, 320.

⁴⁾ P. Karrer u. C. Nägeli, *Helv. chim. acta* **4**, 171 [1921].

⁵⁾ P. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz u. A. Wälti, *Helv. chim. acta* **4**, 678 [1921]; *Chem. Centrbl.* **1922**, I, 321.

⁶⁾ Hans Pringsheim u. Walter Persch, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **54**, 3162 bis 3168 [1921]; *Chem. Centrbl.* **1922**, I, 321.

⁷⁾ P. Karrer, Max Staub u. A. Wälti, *Helv. chim. acta* **4**, 129 [1921].

⁸⁾ P. Karrer, *Helv. chim. acta* **4**, 811 [1921].

zur α -Reihe gehörte, wurde auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff zur konzentrierten Lösung ein in Nadeln krystallisierendes Additionsprodukt gewonnen, das auch nach Wegkochen des Schwefelkohlenstoffs in Nadeln krystallisierte. Die Bestimmung des Mol.-Gewichtes ergab das Vorliegen einer Tetraamylose, deren spez. Drehung um einige Grade höher lag als die der bisher beschriebenen, mit Schwefelkohlenstoff, nur in Säulen erhaltenen Tetraamylose. Es kann sich nur um ein strukturisomeres Stärkeabbauprodukt dabei handeln¹⁾.

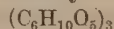
β -Triamylose (Bd. VIII, S. 44).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gibt mit Schwefelkohlenstoff keine Verbindung¹⁾.

Derivate: Jodtriamylose²⁾, $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot 4\frac{1}{2} H_2O, 1\frac{1}{2} J$. — Bromtriamylose $(C_6H_{10}O_5)_3Br$, bildet hellgelbe Prismen.

Triamylose-tribenzoat³⁾, $[C_6H_5O_2(O \cdot OC \cdot C_6H_5)]_3 \cdot C_{39}H_{42}O_{18}$. Mol.-Gewicht 798. Gefunden 796. Schmelzpunkt unscharf bei 190°.

Isotriamylose.³⁾



Darstellung: Die Verseifung der Nonaacetylverbindung wird mit Baryt ausgeführt und möglichst in Porzellan- bzw. Jenaer Gefäßen gearbeitet, um eine aschenfreie Substanz zu erhalten. Der erhaltene Zuckersirup wird in wenig Wasser gelöst in absoluten Alkohol eingetragen, wodurch man ihn als amorphes weißes Pulver, welches sehr hygroskopisch ist, erhält. Die getrocknete Substanz bräunt sich bei 190° und zersetzt sich bei 203°. Die Ausbeute an reinem Materiale schwankt zwischen 50—60% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die kryoskopische Bestimmung wurde in Wasser als Lösungsmittel ausgeführt, z. B. 0,6718 g Substanz in 20 ccm Wasser gelöst, gaben eine Depression von 0,125°. Mol.-Gewicht ber. 486, gef. 484. Die optische Bestimmung wird in Wasser ausgeführt; z. B. 0,1417 g Substanz Gesamtgewicht der Lösung 5,1137 g $d^{24} = 1,0133$; Drehung bei 24° und Natriumlicht + 4,90 + 0,02°. Mithin $[\alpha]_D^{24} = 172,8^\circ$. Bestimmung der Reduktionskraft 0,6718 g Substanz gelöst, 20 ccm der Lösung verbrauchen 1. 5,05, 2. 5,00, 3. 4,95 ccm Fehling. Mithin verbraucht 1 g Zucker 74 ccm Fehlingsche Lösung.

Derivate: Nonaacetat. Die Acetylierung der Hexaamylose wird in derselben Art wie die der Tetraamylose vorgenommen, auch die Reinigung des Materials geschieht auf die schon beschriebene Weise. Aus 10 g Hexaamylose werden 13 g analysenreiner Substanz gewonnen. Zersetzungspunkt 138°. Die Substanz entspricht in ihrem Löslichkeitsverhalten völlig dem Acetate aus der Tetraamylose, auch sie stellt ein weißes amorphes Pulver dar, welches nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Die Einheitlichkeit des Materials konnte auch diesmal nur durch die Übereinstimmung der Konstanten aus verschiedenen Fraktionen höchst wahrscheinlich gemacht werden. Die Molekulargewichtsbestimmung wird in Benzol ausgeführt, z. B. 0,5852 g Substanz gelöst in 17,6 g Benzol gaben eine Depression von 0,15°. $C_{36}H_{48}O_{24}$. Ber. M. 864, gef. M. 1107. Die optische Bestimmung wird in Eisessig ausgeführt. 0,1125 Substanz. Gesamtgewicht der Lösung 5,3062 g. $d^{24} = 1,0585$; Drehung bei 24° und Natriumlicht $2,92 \pm 0,01^\circ$ (1-dm-Rohr); mithin $[\alpha]_D^{24} = 130,1^\circ$.

α -Diamylose (Bd. VIII, S. 44).

α -Diamylose ist ein Anhydrid der Maltose. Da sie Fehlingsche Lösung nicht reduziert, so muß das Acetalhydroxyl der Maltose mit einer anderen Hydroxylgruppe des Zuckers sich unter Wasseraustritt verbunden haben. — Ob diese zweite Hydroxylgruppe wirklich in dem andern Glucosemolekül zu suchen ist, wie das Pringsheim durch die Formel (Bd. VIII, S. 44)

¹⁾ Hans Pringsheim u. Walter Persch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 3162 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 321.

²⁾ Hans Pringsheim u. Franz Eisler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2565 bis 3168 [1914].

³⁾ Hans Pringsheim u. Franz Eisler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 2959 [1913].

Flüssigkeit angestellt, welche 1 g d-Glucose, 20 cem 5 proz. wässriger, bei gewöhnlicher Temperatur bereiteter Maceration von getrockneter untergäriger Hefe und eine von 2 zu 2 g wachsende Menge von Methylalkohol enthielten. Die Synthese ging bei 18—20 ° vor sich. Es ergab sich, daß die Glucosidbildung bereits bei einem Gehalt von 2 g Methylalkohol eine merkliche war, daß sie zunächst mit wachsendem Alkoholgehalte zunahm, bei einem solchen von 16% ihr Maximum erreichte, bei weiter zunehmendem Alkoholgehalt wieder abnahm und bei einem solchen von 34—36% gleich Null wurde. Bei einer Methylalkoholmenge bis zu 16%, die auf das Enzym noch nicht zerstörend wirkte, war die Glucosidbildung in Gegenwart von α -Glucosidase über doppelt so stark als in Gegenwart von Emulsin.

In analoger Weise studierten Bourquelot und Aubry¹⁾ den Einfluß eines von 2 zu 2 cem Äthylalkohol bzw. n-Propylalkohol steigenden Alkoholgehalt auf die Glucosidbildung, wobei pro 100 cem Flüssigkeit 1 g d-Glucose und eine 1 g α -Glucosidase entsprechende Menge einer wässrigen Maceration der an der Luft getrockneten, untergärigen Hefe verwandt wurden. Es ergab sich, daß die Glucosidbildung zuerst mit steigendem Alkoholgehalt zunimmt, bis ein Alkoholgehalt von 22 g Alkohol bzw. 14—16 g Propylalkohol pro 100 cem Flüssigkeit erreicht ist. Ein höherer Alkoholgehalt ruft in steigendem Maße eine Abnahme der Glucosidbildung infolge beginnender bzw. zunehmender Abnahme der Enzymwirkung hervor. — Bei einem Alkoholgehalt von 20 g Propylalkohol bzw. 34—36 g Äthylalkohol hört die Tätigkeit der α -Glucosidase gänzlich auf. Bei einem Gehalt von 14 g Methyl-, Äthyl- oder Propylalkohol pro 100 cem Flüssigkeit werden 51,2 g α -Methylglucosid, 26,7 g α -Äthylglucosid bzw. 17,9 g α -Propylglucosid gebildet. — Bei gleichem Alkoholgehalt der Flüssigkeit ist die entstehende α -Glucosidmenge daher um so größer, je kleiner das Mol.-Gewicht des betreffenden Alkohols ist, je mehr Alkoholmoleküle also in der Flüssigkeit vorhanden sind.

Die Glucosidbildung mit der α -Glucosidase behandeln Em. Bourquelot und Aubry²⁾. Die synthetisierende Wirkung der α -Glucosidase hört in Gegenwart von 0,04% Essigsäure völlig auf³⁾.

Die synthetisierende Wirkung des Emulsins wird bei Gegenwart von 0,1% Essigsäure nicht gestört, hört aber völlig auf in Gegenwart von 2% Essigsäure³⁾.

Bei der Glucosidbildung der mehrwertigen Alkohole mit Hilfe des Emulsins, d. h. der β -Glucosidase, üben die das Ferment begleitenden Hexobiasen (Gentiobiasen usw.) eine spezifische Wirkung aus, indem sie die Verbindung der Glucosemoleküle untereinander unter Bildung von Hexobiosen bestimmen. Die Menge der so gebildeten Hexobiosen ist um so größer, je größer die verhältnismäßige Glucosemenge ist. Wahrscheinlich findet dasselbe statt bei der Glucosidbildung mit Hilfe des Extraktes von lufttrockener Unterhefe, d. h. der α -Glucosidase, obwohl die Hexobiasen dieses Extraktes (Revertase usw.) im übrigen von denen des Emulsins verschieden sind. Um diese Bildung von Hexobiosen, die die Abscheidung der Glucoside sehr erschwert, möglichst herabzumindern, darf die Glucosemenge 15—20 g auf 100 cem nicht übersteigen. Bei den Untersuchungen der biochemischen Glucosidbildung mehrwertiger Alkohole hat man sich andererseits auf solche Gemische beschränkt, in denen die Anzahl der Alkoholmoleküle bedeutend höher ist als die der Glucosemoleküle⁴⁾.

Untersuchungen über die Bildung der Glucoside des Glycerins hat Bourquelot⁵⁾ angestellt.

Zusammenfassende Darstellung des gegenwärtigen Standes der Arbeiten auf dem Gebiete der Synthesen durch Enzymwirkung, die bisher bei den Glucosiden und Galaktosiden der Alkohole geglückt sind⁶⁾.

Darstellung: Gleichzeitige Synthese der α - und β -Glucoside mit Hilfe von Acetobromglucose. Synthese der α -Phenolglucoside. Bis in die letzten Jahre waren mit Hilfe der Acetohalogenverbindungen nur die β -Phenolglucoside zugänglich, denn sie wurden sämtlich durch Emulsin hydrolysiert. Für die Herstellung der α -Phenolglucoside fehlten die Methoden und auch bei den β -Phenolglucosiden lassen sie in bezug auf Ausbeute viel zu wünschen übrig.

¹⁾ Em. Bourquelot u. A. Aubry, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **158**, 70—73 [1914]; *Journ. ed Pharm. et de Chim.* [7] **9**, 62—66 [1914].

²⁾ E. Bourquelot u. A. Aubry, *Journ. de Pharm. et de Chim.* **12**, 157—161 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1915**, II, 894; **1916**, I, 1070.

³⁾ Em. Bourquelot u. A. Aubry, *Journ. de Pharm. et de Chim.* [7] **14**, 359 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 517.

⁴⁾ Em. Bourquelot, *Ann. Chim.* [9] **4**, 310—379 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1918**, I, 98.

⁵⁾ Em. Bourquelot, M. Bridel u. A. Aubry, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **160**, 823 [1915].

⁶⁾ Em. Bourquelot, *Rev. gén. des Sciences pur. et appl.* **31**, 745—752 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 614.

Emil Fischer und Lukas v. Mechel¹⁾ versuchten das Alkali, das bei der Synthese in wässriger oder alkoholischer Lösung störend wirken kann, durch organische Basen zu ersetzen und haben zunächst bei Chinolin mit gewöhnlichem Phenol einen guten Erfolg erzielt. Beim Erhitzen von Acetobromglucose mit Chinolin und einem Überschuß von trockenem Phenol auf dem Wasserbad erfolgt ziemlich rasch völlige Umsetzung und es entsteht in reichlicher Menge Tetraacetylphenolglucosid. Aber dieses Produkt ist ein Gemisch des längst bekannten β -Phenolglucosid und einer isomeren, stark rechtsdrehenden Acetylverbindung des noch unbekannten, mit Hefenextrakt spaltbaren α -Phenolglucosids.

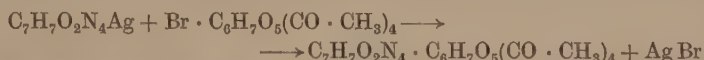
Die gleichzeitige Entstehung der beiden Tetraacetylverbindungen aus der einheitlichen Acetobromglucose ist nicht überraschend; denn es handelt sich hier um eine Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatom. Dabei kann Wechsel der Konfiguration eintreten, wie man in vielen anderen Fällen beobachtet hat.

Das neue Verfahren kann bei der Darstellung neuer α -Phenolglucoside und von β -Phenolglucosiden gut Anwendung finden, denn es gibt bessere Ausbeuten als die älteren Methoden. Es ist übertragbar außerdem auf die hydroaromatischen Alkohole und sogar auf die aliphatischen Alkohole.

Durch weitere Bearbeitung ähnlicher Reaktionen hat es sich gezeigt, daß neben den Tetraacetylverbindungen der beiden entstehenden isomeren Glucoside auch ihre Triacetyl-derivate gebildet werden, die sich durch passende Krystallisation im reinen Zustand abscheiden lassen. — Bei ihrer Bildung muß eine Abspaltung von Acetyl aus Acetobromglucose stattfinden, obschon mit möglichst wasserfreien Materialien gearbeitet wird. — Das erklärt sich durch die allgemein sehr leichte Spaltung solcher Acetate. Selbstverständlich kann diese sekundäre Reaktion auch weiter gehen bis zur Bildung von Di- und Monoacetaten der entsprechenden Glucoside, und es ist anzunehmen, daß derartige Körper in den nicht krystallisierbaren Nebenprodukten des Prozesses enthalten sind. Da dadurch erhebliche Verluste entstehen können, so ist ein wesentlicher Fortschritt, die Anwendung der sog. Reacetylierung²⁾ mit Pyridin und Essigsäureanhydrid, wobei die Ausbeuten an gut isolierbaren Tetraacetylglucosiden wesentlich gesteigert werden können. — Als Beispiel siehe die Darstellung der beiden Menthoglucoside.

Glucosidsynthesen in der Puringruppe³⁾. Die Glucosidsynthesen in der Purin-Gruppe beruhen auf der Wechselwirkung zwischen Acetobromglucose oder ihren Verwandten und den Salzen der Purine mit den Schwermetallen, insbesondere mit Silber, in wasserfreien Lösungsmitteln.

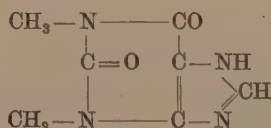
Die Methode wurde zuerst beim Theophyllin ausgearbeitet. Die Reaktion zwischen seinem trockenen Silbersalz und der Acetobromglucose vollzieht sich in Xylollösung beim Kochen sehr rasch und liefert neben Bromsilber das Tetraacetylderivat des Theophyllin-d-glucosids



Aus dem Acetylkörper läßt sich durch Verseifung mit alkoholischem Ammoniak leicht das freie Theophyllin-d-glucosid bereiten. Dieses wird von heißen verdünnten Säuren ziemlich rasch in die Komponenten gespalten. Dagegen konnten E. Fischer und Helferich keine Hydrolyse durch Emulsin oder Hefenenzyme unter den üblichen Bedingungen erzielen.

Es ist also nicht möglich, durch die Enzymwirkung zu entscheiden, ob es sich um ein α - oder β -Glucosid handelt. Da aber bei allen früheren Synthesen mittels der Acetobromglucose niemals die Bildung eines α -Glucosids beobachtet worden ist, so darf man auch im vorhergehenden Falle als wahrscheinlich annehmen, daß es sich um ein β -Glucosid handelt.

Da in dem Theophyllin

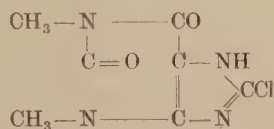


¹⁾ Emil Fischer u. Lukas v. Mechel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 2813 [1916].

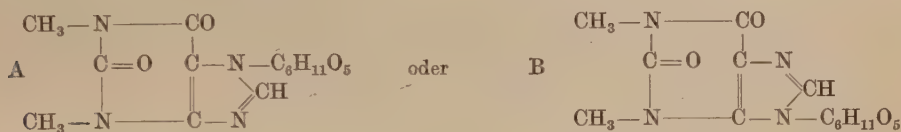
²⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 711 [1917].

³⁾ Emil Fischer u. Burghardt Helferich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 210 [1914].

alle Wasserstoffatome des Pyrimidinkerns durch Methyl ersetzt sind, so kann die Glucosidbildung nur im Imidazolkern erfolgen. — Und da die CH-Gruppe dieses Kerns in bezug auf Salzbildung oder Alkylierung indifferent ist, da ferner das Chlor-theophyllin



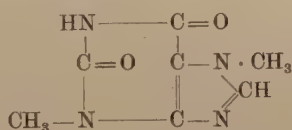
ebenso leicht glucosidiert wird, so muß der Zuckerrest an Stickstoff gekuppelt sein. — Trotzdem sind noch zwei Isomere möglich, je nachdem der Glucoserest in Stellung 7 oder 9 tritt, wie dies folgende Strukturformeln zeigen:



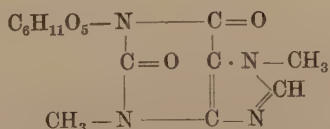
Es ist möglich, daß beide Formen bei der Synthese des Tetraacetylderivats zugleich entstehen, da das Rohprodukt amorph ist. Aber durch Krystallisation erhält man eine Form in reinem Zustand, und zwar mit einer Ausbeute von 75%, so daß ein Isomeres nur in sehr untergeordneter Menge vorhanden sein könnte. — Welche von den beiden obigen Formeln dem Hauptprodukt zukommt, hat man noch nicht mit Sicherheit entscheiden können, da die Methode, die bei den Methylderivaten so rasch zum Ziele führt, d. h. die totale Spaltung mit Salzsäure, hier nicht anwendbar ist. E. Fischer ist aber der Ansicht, daß wahrscheinlich Formel A die Struktur des erhältlichen Präparates wiedergibt; denn die Methylierung des Theophyllins über das Silbersalz führt auch zum Caffein.

Auf dieselbe Art wie beim Theophyllin konnten E. Fischer und B. Helferich das Glucosid des Theobromins bereiten. Aber es ist viel unbeständiger; denn es wird schon durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe von mehreren Stunden in die Komponenten zerlegt. Eine ähnliche Unbeständigkeit zeigt das Tetraacetylderivat. Infolgedessen reduzieren diese beiden Körper in der Wärme sehr stark die Fehlingsche Lösung, was beim Theophyllin-glucosid nicht der Fall ist.

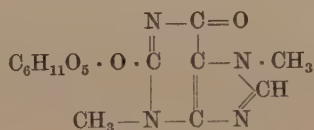
Diese Verschiedenheit erklärt sich aus der Struktur des Theobromins:



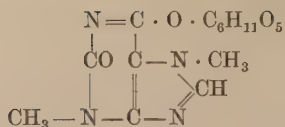
Man sieht, daß hier die Glucosidbildung nur am Pyrimidinkern stattfinden kann. Dabei sind wieder verschiedene Möglichkeiten gegeben. Entweder wird der Zuckerrest an Stickstoff in Stellung 1:



oder an Sauerstoff in Stellung 2:



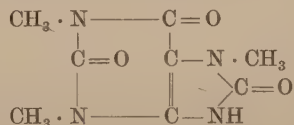
bzw. Stellung 6:



fixiert.

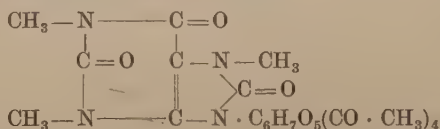
Zwischen ihnen zu entscheiden, ist bisher nicht möglich gewesen. Aber wenn auch die erste Formel richtig ist, so würde die viel größere Hydrolysierbarkeit des Systems doch verständlich sein, weil die Glucosidbindung sich in Nachbarschaft zu zwei CO-Gruppen befindet und es sich also um das Glucosid eines Säureamids handelt.

Ähnliche Verhältnisse wurden bei dem Hydroxycafein (1, 3, 7-Trimethylharnsäure):

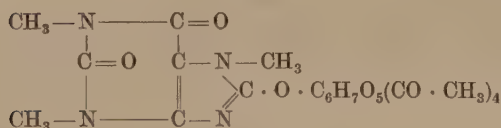


gefunden.

Sein Silbersalz reagiert mit der Acetobromglucose in normaler Weise und es entsteht das Tetraacetyl-glucosid als hübsch krystallisierender Stoff. — Aber die Glucosidbindung ist hier so unbeständig, daß die Abspaltung der Acetylgruppen noch nicht gelang, ohne daß gleichzeitig Hydrolyse in Zucker und Hydroxycafein erfolgte. — Auch hier ist es fraglich, ob die Bindung des Acetyl-glucose-Restes an den Stickstoff oder Sauerstoff des Imidazolkernes stattfindet, wie dies die nachstehenden Formeln zeigen:



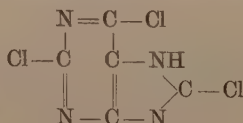
oder



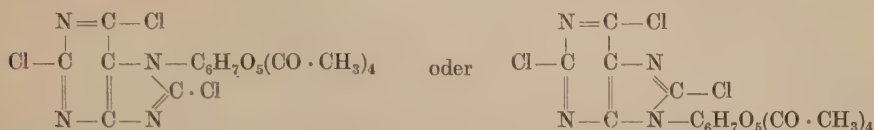
Aus den Erfahrungen beim Hydroxy-cafein und Theobromin kann man einen Rückschluß auf etwaige Glucoside der Harnsäure ziehen. — Für sie liegen zahlreiche Strukturmöglichkeiten vor, je nachdem der Zucker im Pyrimidin- oder im Imidazolkern an Stickstoff oder an Sauerstoff tritt. — Man kann sicher sagen, daß solche Glucoside sehr leicht hydrolysiert werden. — Es ist wahrscheinlich, daß solche Glucoside im Tierkörper unter Umständen entstehen, aber ihre Isolierung wird aller Wahrscheinlichkeit nach recht große Schwierigkeiten bieten.

E. Fischer und Helferich haben vorläufig ihre Synthese nicht versucht, weil die Harnsäure kein beständiges Silbersalz bildet und weil die Umsetzung der Acetobromglucose mit den Bleisalzen erheblich schwerer vonstatten geht.

Die Möglichkeit der Bildung verschiedener Isomerer erschwert auch die synthetischen Studien beim Hypoxanthin, Xanthin, Guanin und Adenin. Da aber gerade ihre Glucoside für die Biologie von besonderer Wichtigkeit sind, so haben E. Fischer und Helferich für ihre Bereitung einen Umweg eingeschlagen, indem sie das Trichlorpurin

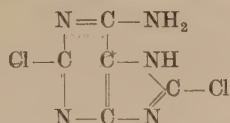


als Ausgangspunkt wählten. Dieses enthält nur ein Wasserstoffatom im Imidazolkern. Dementsprechend konnten sie aus seinem Silbersalz und Acetobromglucose leicht ein krystallisiertes Tetraacetylglucosid herstellen. — Auch hier muß man zwei Strukturformeln



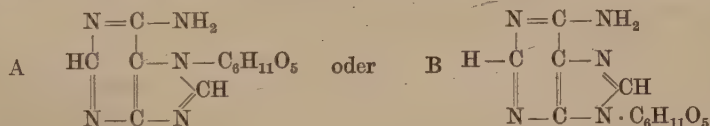
ins Auge fassen, um so mehr als das Trichlorpurin bei der Behandlung mit Jodmethyl in wässrig-alkalischer Lösung die beiden möglichen Methylderivate liefert.

Größere Schwierigkeiten bot die Abspaltung der Acetylgruppen durch Ammoniak, weil dabei auch ein Teil des Halogens abgelöst wird. Deshalb haben E. Fischer und Helferich für weitere Versuche das aus dem Trichlorpurin leicht darstellbare Dichloradenin benutzt.



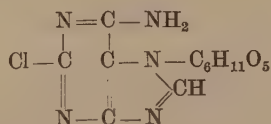
Die Gewinnung seines Tetraacetylglucosids gelang ohne Schwierigkeit, wenn auch die Ausbeute zu wünschen übrigläßt. Durch Abspaltung der Acetylgruppen entsteht daraus in recht glatter Weise das Dichlor-adenin-glucosid, welches sich als wertvolles Material für verschiedene Synthesen erwiesen hat.

Durch vorsichtige Reduktion mit Jodwasserstoff und Jodphosphosphonium erhielten sie aus ihm das Adenin-d-glucosid und daraus weiter durch salpetrige Säure das Hypoxanthin-d-glucosid. Beide Körper haben große Ähnlichkeit mit den natürlichen Ribosiden des Adenins und Hypoxanthins. — Nach der Synthese enthalten sie zweifellos den Zuckerrest im Imidazolkern an Stickstoff gebunden. Zwischen den beiden Formeln für Adeninglucosid



läßt sich zwar mit Sicherheit nicht entscheiden. — E.-Fischer hält aber die erste (A) für die wahrscheinlichere.

Um das Dichlor-adenin-glucosid auch für die Synthese des Guanin und Xanthin-glucosids zu verwerten, war eine partielle Entfernung des Halogens notwendig. Diese läßt sich erreichen, durch Erhitzen der wässrigen Lösung mit Zinkstaub auf 140°. In guter Ausbeute entsteht dabei ein Monochloradenin-glucosid, das höchstwahrscheinlich das Halogen in Stellung 2 enthält



Durch salpetrige Säure wird dann weiter die Aminogruppe abgelöst und durch nachträgliche Behandlung mit alkoholischem Ammoniak bei 150° haben sie einen Stoff erhalten, der sehr wahrscheinlich Guanin-glucosid ist.

Das geschilderte Verfahren läßt sich auf andere Acetalogenderivate der Zucker übertragen.

Nachweis: Zum Nachweis der β -Konfiguration von Glucosiden eignet sich die Destillation im Vakuum, wobei die β -Glucoside Lävoglucosan geben¹⁾.

¹⁾ Amé Pictet u. Marc Cramer, *Helv. chim. acta* **3**, 640—644 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 879.

Physiologische Eigenschaften: Im allgemeinen werden bei ähnlicher Struktur die Glucoside der Phenole und Phenolcarbonsäuren durch Emulsin oder durch Säuren leichter gespalten, als die Derivate der aliphatischen Alkohole und Alkoholsäuren. So z. B. werden mit der 25fachen Menge $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure 30 Minuten auf 100° erhitzt hydrolysiert von¹⁾:

β -Glucosidogallussäure	96%	β -Methylglucosid	9%
Glucosido-dl-mandelsäure	7%	α -Phenolglucosid	68%
α -Methylglucosid	4,5%	Phenolglucosid	32%

Die Glucoside, welche eine freie Säuregruppe erhalten, werden von kleinen Mengen Emulsin nicht angegriffen, offenbar, weil die Konzentration der Wasserstoffionen zu groß ist. Durch starke Steigerung der Emulsinmengen (Herabsetzung der Wasserstoffionen-Konzentration) können sich die Verhältnisse ändern (z. B. bei der Amygdalinsäure, Cellosidoglykolsäure und Glucosyringensäure). Von den Säurederivaten sind die Amide, Ester und Nitrile am leichtesten hydrolysierbar. Bei den Salzen zeigen sich kleine quantitative Unterschiede, die aber unregelmäßig sind und von Zufälligkeiten abhängen können¹⁾.

Die Arabinoside sind auf dieselbe Weise erhalten worden wie die Glucoside, die gemäß ihrem Verhalten gegenüber Emulsin als β -Glucoside zu bezeichnen sind. Es sind demnach auch die entsprechenden Arabinoside β -Verbindungen. Die bisher dargestellten Arabinoside β -o-Kresylarabinosid, β -Carvaerylabinosid und β -, β -Naphthylarabinosid werden indessen von Emulsin nicht angegriffen. Die Tetracetylderivate der Glucoside werden vom Emulsin ebenfalls nicht gespalten, auch dann nicht, wenn man wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser in einer wässrigen-alkoholischen Lösung arbeitet, die an sich die Emulsinwirkung nicht hemmt. Das Verhalten des Emulsins gegenüber den Glucosiden im weiteren Sinne beruht also nicht nur auf der Konfiguration der Moleküle, sondern auch auf der chemischen Natur der Komponenten. Ein durch Emulsin leicht spaltbares Glucosid kann durch Einführung von Acetylgruppen aufspaltbar werden und weiterhin scheint im allgemeinen der Satz zu gelten, daß nur die Derivate vergärbare Zucker, nicht aber die von unvergärbaren durch Emulsin gespalten werden²⁾.

Bei subcutaner Injektion der Glucoside einiger Terpenalkohole erscheinen im Harn die entsprechenden Glucuronsäuren. Vorherige Spaltung der Glucoside tritt nicht ein. Dagegen findet sich im Blut neben dem Glucosid die entsprechende gepaarte Glucuronsäure. Es tritt also direkte Oxydation ein. Diese Beobachtung spricht für die Richtigkeit der von Sundvik, sowie von E. Fischer und Piloty aufgestellten Theorie der Bildung der gepaarten Glucuronsäuren im Organismus. Im gleichen Sinne ist die Beobachtung zu werten, daß die Menge der gepaarten Glucuronsäure größer ist bei Zufuhr des Glucosids, als bei Zufuhr von freiem Paarling³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ein Vergleich der Eigenschaften der auf biochemischem Wege hergestellten Glucoside führte zu folgenden Gesetzmäßigkeiten, wobei speziell das optische Verhalten der Glucoside ausschlaggebend ist³⁾. Sämtliche β -Derivate sind linksdrehend, und zwar drehen die β -Alkylgalaktoside in schwächerem Maße als die β -Alkylglucoside. In jeder homologen Reihe der Glucoside und Galaktoside der gesättigten Alkohole steigt das Drehungsvermögen mit der Anzahl der Methylengruppen. — Sämtliche α -Derivate sind rechtsdrehend, und zwar ist entgegen der bei den β -Derivaten geltenden Regel das Drehungsvermögen bei den Galaktosiden bedeutend höher als bei den entsprechenden Glucosiden. Ebenso nimmt im Gegensatz zu der für die β -Derivate geltenden Regel in jeder homologen Reihe der α -Glucoside und α -Galaktoside der gesättigten Alkohole das Drehungsvermögen mit steigender Methylenzahl⁴⁾.

Spaltung der acylierten Glucoside bzw. Bioside mit Bromwasserstoff⁵⁾. Acetylierte Glucoside bzw. Bioside lassen sich mit Hilfe von Bromwasserstoff in Eisessiglösung in Acetobromverbindungen der betreffenden Zucker und in die betreffenden bromhaltigen Derivate aus den betreffenden Alkoholen spalten. — Die Methode besitzt besonders dann große Vorteile, wenn man aus den Biosiden den betreffenden Zucker isolieren will,

¹⁾ Emil Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **107**, 176—202 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 86.

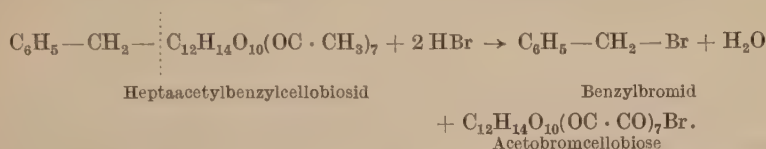
²⁾ Hugh Ryan u. George Ebrill, Proc. Royal Irish Acad., Sect. B **26**, 53 [1906]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1928.

³⁾ Juho Hämäläinen, Skand. Arch. f. Physiol. **30**, 187—190 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1319.

⁴⁾ Em. Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **14**, 225—232 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 15.

⁵⁾ Géza Zemplén, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 996 [1920].

da sonst bei Anwendung von wässrigen Säuren oder Enzymen meist eine Spaltung der Disaccharide in Monosaccharide erfolgt. Als Beispiel sei die Spaltung des Heptaacetylbenzylcellobiosids beschrieben, wobei folgender Vorgang stattfindet

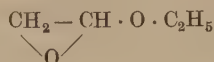


8 g Heptaacetylbenzylcellobiosid werden mit 20 ccm³ Essigsäure, die mit Bromwasserstoff bei 0° gesättigt war 4 Stunden bei 21° stehengelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wird das Reaktionsprodukt in einer Kältemischung abgekühlt, mit 60 ccm gekühltem Chloroform versetzt, und das Reaktionsgemisch in 250 ccm Eiswasser eingerührt. Die Chloroformschicht wird getrennt, und die Mutterlaugen mit 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformauszüge werden dreimal mit je 100 ccm Wasser gewaschen, mit Chloralcium getrocknet, und unter vermindertem Druck eingeeengt. Das verbleibende Öl setzt beim Abkühlen Krystalle von Acetobromcellobiose und belästigt die Augen durch die Gegenwart des gebildeten Benzylbromids. Das Produkt wird in sehr wenig Chloroform gelöst, und mit 50 ccm abs. Äther versetzt. — Als bald beginnt eine reichliche Krystallisation, die man durch Stehenlassen in Kältemischung vervollständigt. — Die Krystalle werden abgesaugt und mit 20 ccm Äther gewaschen. Man gewinnt 3,7 g oder 48% der Theorie an Acetobromcellobiose. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung und starker Braunfärbung gegen 190°, und besitzt sämtliche Eigenschaften der Acetobromcellobiose. —

Äthyl-glykulosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 88,08.

Zusammensetzung: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$; C = 54,51%; H = 9,15%.



Darstellung: 12 g Vinyl-äthyl-äther werden mit der absolutätherischen Lösung von 22,6 g wirksamer Benzopersäure unter Kältemischung-Kühlung versetzt. Die Reaktion beendet sich in wenigen Minuten. Man verdampft im Vakuum unter langsamer Temperatursteigerung und destilliert möglichst viel unter 10—15 mm Druck heraus, wobei man schließlich bis zu einer Temperatur der Dämpfe von 150° erhitzen muß. Zur ersten Reinigung wird zwei- bis dreimal unter 11 mm fraktioniert, wobei man bei 80—85° 8 g einer Fraktion erhält, welche das gebildete Glykulosid nebst beträchtlichen Mengen von Benzoësäure-ester enthält. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit einer Mischung von gleichen Teilen absoluten Alkohols und n-Kalilauge etwa 15 Stunden aufbewahrt, mit Wasser und Äther versetzt, die gewaschene ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Unter 9 mm geht das reine Glykulosid bei 84 bis 85° über. Ausbeute etwa 4 g. Nochmals destilliert erstarrt das Präparat sofort in der Vorlage in großen Krystallblättern.

Eigenschaften: Krystallblätter von eisessigähnlichem Aussehen. Schmelzpunkt 59—60°, nach Sintern bei 58°. Siedepunkt bei 12 mm 90°, bei 51 mm 122°. Es läßt sich auch unter gewöhnlichem Druck destillieren. Das Molekulargewicht berechnet sich aus einer Gefrierpunktsbestimmung in Phenollösung zu 176,3 bzw. 174,1 (statt $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2 = 176,16$), aus einer Dampfdichtebestimmung bei stark vermindertem Druck zu 87,7 bzw. 90,5 (berechnet für $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 88,0). $n_D^{20} = 1,4293$ und $1,4292$. $d_D^{21,5} = 1,0436$ und $d_D^{24} = 1,0428$, also Molekularrefraktion 21,79 bzw. 21,77 (berechnet 21,76). — Gegen kochendes Wasser praktisch beständig. Fehlingsche Lösung wird auch bei längerem Erhitzen kaum reduziert, ammoniakalische Silberlösung in der Wärme deutlich. Fuchsin-schweifige wird gerötet. — $1/_{1000}$ n-Salzsäure spaltet bei 100° binnen $1/2$ Stunde etwa 11%, nach weiterem Erhitzen nimmt das Reduktionsvermögen nicht weiter zu. $1/_{100}$ n-Salzsäure spaltet bei 50° in $1/2$ Stunde 2—3%, nach $1 1/2$ Stunden 7—8 und nach $3 1/2$ Stunde 14,5%. $1/_{20}$ n-Salzsäure spaltet bei Zimmertemperatur in 2 Stunden 4%, in 7 Stunden zu 8%, in 24 Stunden zu etwa 12%. Mit der Zeit macht sich also ein stark retar-

¹⁾ Max Bergmann u. Artur Miekeley, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 2150 bis 2157 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1155.

dierendes Moment bemerkbar. n-Essigsäure spaltet mit großer Leichtigkeit, ohne daß dabei aber der verzögernde Einfluß zu bemerken ist. n-Alkali und Fermente üben keine Wirkung aus. Alkoholische Salzsäure verwandelt in Glykolaldehyd-acetal. Mit essigsaurem Phenylhydrazin entstehen in der Hitze große Mengen Glyoxal-phenylosazon.

Arabinoside.

β -Methyl-l-arabinosid (Bd. II, S. 582; Bd. VIII, S. 291).

Darstellung: Durch Einwirkung von Methylalkohol auf Acetochlorarabinose bei Zimmertemperatur während 4 Tagen und Behandeln der Mischung mit Ag_2CO_3 ¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blätterartige Krystallaggregate aus heißem Methylalkohol. Schmelzpunkt wasserfrei 166—168°, nach Erweichen bei 159°¹⁾.

Derivate: β -Triacetylmethyl-l-arabinosid²⁾ $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8$, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf β -Methyl-l-arabinosid gewonnen, krystallisiert leicht aus dem zunächst erhaltenen Sirup. Schmelzpunkt 85° (korr.); $[\alpha]_D^{25} = +182^\circ$ (1,1024 g in 25 ccm Chloroform).

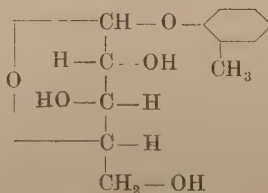
Dimethylmethyларabinosid³⁾ $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5$. — Aus Dimethyларabinose mit Methylalkohol und Salzsäure. — Farbloser Sirup. — Siedepunkt unter 0,1 mm 120°; Brechungsindex $n_D = 1,4620$. — Reduziert erst nach der Hydrolyse.

Trimethylmethyларabinosid³⁾ $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_5$. — Aus Dimethylmethyларabinosid, Methyljodid und Silberoxyd. Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt bei 0,08 mm 94—96°, $n_D = 1,4460$.

β -o-Kresyl-l-arabinosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 242,20.

Zusammensetzung: $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$.



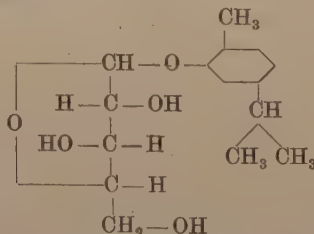
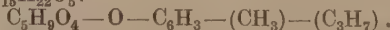
Darstellung: Aus molekularen Mengen o-Kresol, KOH und Acetochlorarabinose in absolutem Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rosetten aus nadelartigen Krystallen aus Wasser. Schmelzpunkt wasserfrei 124°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, löslich in und kaltem Wasser, sehr wenig löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther CS_2 .

β -Carvaeryl-l-arabinosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 282,26.

Zusammensetzung: $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5$.



¹⁾ Hugh Ryan u. George Ebrill, Proc. Royal Irish Acad., Sect. B **24**, 379 [1903]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1927.

²⁾ C. S. Hudson u. J. K. Dale, Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, 992—997 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 708.

³⁾ James Colquhoun Irvine u. James Scott Dick, Journ. of Chem. Soc. **115**, 593 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 158.

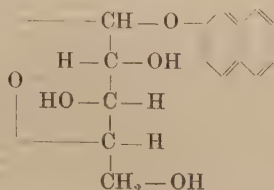
Bildung: Beim mehrtägigen Stehen von etwas mehr als äquivalenten Mengen Carvacrol und KOH mit Acetochlorarabinose in absol. alkoholischer Lösung.

Physiologische Eigenschaften: Lange Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt wasserfrei 119—120°. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform, leicht löslich in heißem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Toluol.

β -Naphthyl- β -l-arabinosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 276,21.

Zusammensetzung: $C_{15}H_{16}O_5$.



Darstellung: Aus 3 g Acetochlorarabinose mit 0,6 g KOH und 1,5 g β -Naphthol in absolutem Alkohol. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird auf dem Wasserbade kurze Zeit erhitzt, dann wieder 3 Tage stehengelassen. Das Filtrat wird nochmals $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht und eingedampft. Der Rückstand wird aus absol. Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Langverästelte, in Gruppen gestellte Nadeln, sichtbar und mehrfarbig zwischen gekreuzten Nicols. Schmelzpunkt wasserfrei 176—177°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in kaltem Alkohol und Essigäther, sehr wenig löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Wasser, Petroläther.

Xyloside.

α -Methyl-l-xylosid (Bd. III, S. 584; Bd. VIII, S. 291).

Derivate: α -Triacetylmethyl-l-xylosid²⁾ $C_{12}H_{18}O_8$, wird aus α -Methyl-l-xylosid durch direkte Acetylierung gewonnen, das zunächst erhaltene Öl liefert bald Krystalle vom Schmelzpunkt 86° (korr.); $[\alpha]_D^{20} = +119,6^\circ$ (in Chloroform).

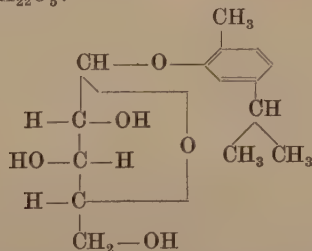
β -Methyl-l-xylosid (Bd. II, S. 584; Bd. VIII, S. 292).

Derivate: β -Triacetylmethyl-l-xylosid. Aus Acetobromxylose mit $AgNO_3$ in Methylalkohol³⁾.

β -Carvacryl-l-xylosid.⁴⁾

Mol.-Gewicht: 282,26.

Zusammensetzung: $C_{15}H_{22}O_5$.



¹⁾ Hugh Ryan u. Georg Ebrill, Proc. Royal Irish Acad., Sect. B **24**, 379 [1903]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1927.

²⁾ C. S. Hudson u. J. K. Dale, Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, 997—1001 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 709.

³⁾ C. S. Hudson u. S. M. Johnson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 2748—2753 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 603.

⁴⁾ Hugh Ryan u. George Ebrill, Proc. Royal Dublin soc. **11**, 247 [1908]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1928.

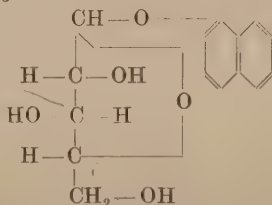
Bildung: Aus äquimolekularen Mengen von KOH, Carvaerol und Acetochlorxylose in absolutem Alkohol bei Zimmertemperatur mit nachfolgendem kurzem Erwärmen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus heißem Wasser umkrystallisiert lange Nadeln, Schmelzpunkt, im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet, 105° . Löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform, Essigäther und Aceton. Unlöslich in CS_2 . Löst sich in verdünnten Alkalien leichter als in Wasser.

α -Naphthyl- β -l-xylosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 276,21.

Zusammensetzung: $C_{15}H_{16}O_5$.



Bildung: Beim Schütteln von 0,7 g α -Naphthol mit 1,5 g Acetochlorxylose und 0,28 g KOH in absol. alkoholischer Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange verzweigte Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt wasserfrei $192-193^\circ$. Leicht löslich in heißem absol. Alkohol, löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht löslich in Aceton und Essigäther, fast unlöslich in Äther, CS_2 , Chloroform und Petroläther. Wird durch Säuren, aber nicht durch Emulsin gespalten.

Rhamnoside (Bd. II, S. 585).

Methylrhamnoside.²⁾

Die Umsetzung von Acetobromrhamnose mit Methylalkohol und Silbercarbonat verläuft glatt. — Dabei entstehen aber drei isomere Methylrhamnosidtriacetate. — Sie sind alle drei verschieden von dem Triacetat, das durch Acetylierung des Reaktionsproduktes nach der Behandlung von Rhamnose mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht. — Letztere wird die α -Verbindung genannt. — Drei von den Isomeren sind gut krystallisiert, das vierte ist nur als farbloser Sirup erhalten worden. — Die wichtigsten Eigenschaften sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Methylrhamnoside.

Triacetate			Freie Rhamnoside	
α -Verbindung	Schmelzp.	$[\alpha]_D$ in Acetylentetrachlorid	Schmelzp.	$[\alpha]_D$ in Wasser
β -	87°	$[\alpha]_D = -53,5^\circ$	109°	$[\alpha]_D = -67,2^\circ$
"	152°	$[\alpha]_D = +45,7^\circ$	"	$[\alpha]_D = +95,2^\circ$
γ -	85°	$[\alpha]_D = +28,0^\circ$		
δ -	Siedep. bei 0,2 mm Bad 150°	$[\alpha]_D = +32-34^\circ$ in Wasser		

Das β -Methylrhamnosidtriacetat zeigt das gewöhnliche Bild acetylierter Glucoside. Bei der Behandlung mit Alkalien verliert es seine drei Essigsäuregruppen und liefert das ebenfalls krystallisierte, stark rechtsdrehende, freie β -Methylrhamnosid. — Ganz anders die γ -Verbindung. Obwohl sie ebenfalls die Zusammensetzung eines dreifach acetylierten Methylrhamnosids besitzt, lassen sich mit Alkalien nur zwei Essigsäurereste entfernen und es entsteht γ -Methylrhamnosid-monacetat, das schon mit $\frac{1}{100}$ n-Salzsäure in der Wärme rasch in Rhamnose, Essig-

¹⁾ Hugh Ryan u. George Ebrill, Proc. Royal Dublin soc. **11**, 247 [1908]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1928.

²⁾ Emil Fischer, Max Bergmann u. Artur Rabe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 2362 [1920].

säure und Methylalkohol gespalten wird. — Die δ -Verbindung wird in heißer, sehr verdünnter Salzsäure erheblich rascher als die β - bzw. die γ -Verbindung gespalten.

Diese Verschiedenheit der entstandenen Produkte beweist, daß bei obiger Umsetzung von Acetobromrhamnose mit Methylalkohol und Silbercarbonat mindestens drei Methylrhamnoside verschiedener Struktur entstehen. — Da das als Ausgangsmaterial benutzte Bromprodukt nach verschiedenen Verfahren in Anteile von divergierenden Eigenschaften nicht zu zerlegen ist, so muß bei der Bildung der verschiedenen Derivate eine Verengung oder Erweiterung des Sauerstoffringes und gleichzeitig damit ein Platzwechsel von Acetyl stattgefunden haben, da bei einer und derselben fixierten Lage des Sauerstoffringes nur zwei stereoisomere Formen möglich sind. — Vielleicht ist der Schlüssel zum Verständnis dieses komplexen Vorganges in der Annahme zu suchen, daß die Glucosidbildung eingeleitet wird durch eine Anlagerung des Alkohols an den Acetobromzucker in der Weise, daß zunächst eine Öffnung des Furanringes stattfindet, also durch einen Prozeß, der auch bei vielen anderen Umwandlungen in der Zuckergruppe eine wesentliche Rolle spielt. — Wie man sich das vorzustellen hätte, zeigen die folgenden Formeln: siehe S. 764.

Werden 25 g Acetobrom-rhamnose in 250 ccm trockenem Methylalkohol gelöst und mit 25 g getrocknetem Silbercarbonat versetzt, so beginnt beim Schütteln sofort die Entwicklung von Kohlensäure und allmählich ist leichte Erwärmung zu fühlen. Schon nach etwa 40 Minuten ist die Lösung völlig bromfrei. Das Filtrat wird bei 35° unter vermindertem Druck eingedampft und der Sirup in 40 ccm Alkohol heiß gelöst, dann in Kältemischung abgekühlt. Beim Reiben, schneller beim Impfen, erfolgt bald Krystallisation, die durch mehrstündiges Stehen in Kältemischung und langsames Hinzufügen von 20 ccm Wasser noch vermehrt werden kann. — Zur Entfärbung löst man das Produkt (11—12 g), das aus Krystallen von zweierlei Form besteht, noch einmal in 40 ccm heißem Methylalkohol, kocht mit Tierkohle, filtriert und fügt 120 ccm Wasser hinzu. Beim Abkühlen auf 0° krystallisieren langsam etwa 7—8 g eines rein weißen Produktes aus, das aber noch immer ein Gemisch ist aus nadelförmigen Krystallen mit derberen, würfelförmlichen Gebilden. Erstere wurden β -Methylrhamnosid-triacetat, die letzteren γ -Methylrhamnosid-triacetat bezeichnet¹⁾.

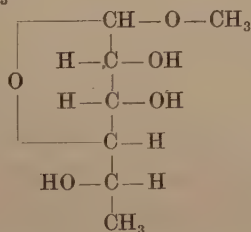
Beim Erwärmen mit der zehnfachen Menge Ligroin auf 60° bleibt zunächst nur eine kleine Menge, meist Nadeln der β -Form, ungelöst. — Beim ungestörten Erkalten der abgessenen Ligroinlösung scheiden sich aber zuerst die derben Formen des γ -Acetats ab, von denen rasch abgessogen wird, als gegen Schluß wieder ein Gemisch beider Isomeren auskrystallisiert. Diese letzte Fraktion wird zunächst in trockenem Zustand durch geeignete Schüttelbewegungen auf Papier grob in zwei Anteile verschiedener Krystallform zerlegt, dann die verschiedenen Portionen des γ -Glucosids vereinigt, mit der zehnfachen Menge kaltem Ligroin dauernd umgeschüttelt, solange sich noch von den unten schwimmenden Würfeln die anhaftenden Nadelchen ablösen und mit dem überstehenden Lösungsmittel abgießen lassen. Manchmal muß mit einzelnen Fraktionen, die eine oder andere Operation wiederholt werden. — Man gewinnt zum Schluß zwei Hauptreaktionen, die schon ziemlich einheitliches β - und γ -Rhamnosidacetat sind und durch ein- bis zweimalige Krystallisation aus verdünntem Alkohol ganz rein erhalten werden. — Man erhält etwa 1 g β -Acetat und 3—5 g γ -Acetat.

Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Acetobromrhamnose in Gegenwart von Chinolin kann man viel γ -Triacetat neben erheblichen Mengen sirupöser Acetate erhalten.

α -Methyl-rhamnosid (Bd. II, S. 585).

Mol.-Gewicht: 178,15.

Zusammensetzung: $C_7H_{14}O_5$.



¹⁾ Emil Fischer, Max Bergmann u. Arthur Rabe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 2376 [1920].

Darstellung: Rhamnal wird mit Benzopersäure oxydiert und der gebildete Anhydrozucker mit Methylalkohol behandelt¹⁾.

α -Methyl-rhamnosid-triacetat.²⁾



Bildung: Bei der Einwirkung von salzsäurehaltigem Methylalkohol entsteht das sirupöse α -Methyl-rhamnosid, das mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin in das Triacetat übergeht.

Eigenschaften: Glänzende dünne Blättchen aus 50 proz. Alkohol. Schmelzpunkt 86—87° (korr.). — Leicht löslich in Äther, Essigäther, Chloroform, Benzol und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol und Methylalkohol, so gut wie gar nicht in Wasser und Petroläther.

β -Methyl-rhamnosid.³⁾

Mol.-Gewicht: 178,15.



5 g reines fein gepulvertes β -Triacetyl-methyl-rhamnosid werden mit 50 ccm bei 0° gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak übergossen und geschüttelt, bis nach etwa 10 Min. klare Lösung eingetreten ist. Man bewahrt noch 3 Stunden bei 15—20° auf und verjagt dann unter vermindertem Druck Ammoniak und Methylalkohol. Wird der hinterbleibende farblose, krystallinische Rückstand in 50 ccm Essigester heiß gelöst, so erhält man beim Abkühlen das Methyl-rhamnosid in langen verfilzten Nadeln. Ausbeute 2,3 g oder 78% der Theorie.

$$[\alpha]_D^{30} = \frac{+ 9,93 \cdot 1,5812}{1 \cdot 1,028 \cdot 0,1501} = + 95,39^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Schmilzt bei 138—140° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Es ist leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Eisessig, ferner in Aceton, Essigester, Chloroform und Alkohol in der Wärme, dagegen schwerer in heißem Benzol, nur recht wenig in Äther und fast gar nicht in Petroläther. Es reduziert die Fehlingsche Lösung auch bei längerem Erhitzen nicht und wird weder von den Enzymen des Emulsins noch von denen der gewöhnlichen Berliner Bierhefen gespalten.

β -Methyl-rhamnosid-triacetat.⁴⁾

Mol.-Gewicht: 304,23.

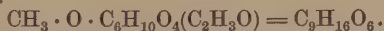


Schmelzpunkt 151—152°. Sehr leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol, Eisessig, warmem Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in warmem Äther und noch schwerer in heißem Wasser und heißem Petroläther. Die Verbindung hat eine große Krystallisations-tendenz und kann leicht in zentimeterlangen, dünnen Prismen erhalten werden.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 5,92^\circ \cdot 2,3985}{1 \cdot 1,5348 \cdot 0,2023} = + 4,573 \text{ in Acetylen-chlorid.}$$

γ -Methyl-rhamnosid-monacetat.⁵⁾

Mol.-Gewicht: 220,18.



Die Lösung von 2 g reinem Triacetat in 25 ccm trockenem, bei 0° gesättigtem, methylalkoholischem Ammoniak wird 12 Stunden bei 20° aufbewahrt, dann unter vermindertem Druck

¹⁾ Max Bergmann u. Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1569 [1921].

²⁾ Emil Fischer, Max Bergmann u. Arthur Rabe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 2383 [1920].

³⁾ E. Fischer, Max Bergmann u. Artur Rabe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 2375 [1920].

⁴⁾ Emil Fischer, Max Bergmann u. Artur Rabe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 2377 [1920].

⁵⁾ Emil Fischer, Max Bergmann u. Artur Rabe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 2379 [1922].

aus einem Bad von 35° verdampft und der krystallinische Rückstand in 6 ccm warmem Essig-äther gelöst. Beim Erkalten beginnt bald die Abscheidung kleiner prismatischer Nadeln, die sich durch Abkühlung in Kältemischung noch vermehren lassen. Ausbeute etwa 1,1g oder 76% der Theorie.

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{+1,473^\circ \cdot 1,5622}{1 \cdot 1,023 \cdot 0,1381} = +16,3^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Krystallisiert in Prismen, die häufig schön ausgebildet sind und bei 143—144° (korr.) schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, ferner in Aceton, Essig-äther, Chloroform und Benzol in der Wärme. Viel schwerer wird es von Äther und warmem Ligroin aufgenommen. Fehlingsche Lösung wird auch beim längeren Kochen nicht reduziert, dagegen ist das Rhamnosid gegen warme Säuren sehr empfindlich, auch wenn sie stark verdünnt sind.

γ -Methyl-rhamnosid-triacetat.¹⁾

Mol.-Gewicht: 304,23.



Bildung: Wird erhalten in einer Ausbeute von etwa 20—40% bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Acetobromrhamnose in Gegenwart von Chinolin. Wird aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmilzt bei 83—85°. Es zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die β -Form, nur wird es bedeutend leichter von warmem Äther und Petroläther aufgenommen.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+4,00^\circ \cdot 2,2804}{1 \cdot 0,2085 \cdot 1,5586} = +28,05^\circ \text{ (in Acetylen-tetrachlorid).}$$

Wird durch die 15fachen Menge der Bromwasserstoff-Acetylbromid-Mischung unter Selbsterwärmung gelöst und in 24 Stunden in Acetobromrhamnose gespalten²⁾.

Sirupöses Triacetyl-methyl-rhamnosid.³⁾

Mol.-Gewicht: 304,23.



Bei der Einwirkung von trockenem Methylalkohol auf Acetobromrhamnose in Gegenwart von Silbercarbonat erhält man einen Teil der Reaktionsprodukte in Form zweier krystallinischer Methyl-rhamnosid-triacetate. Daneben entstehen aber noch sehr große Mengen sirupöser Stoffe, welche im wesentlichen ebenfalls die Zusammensetzung eines dreifach acetylierten Methylrhamnosides haben. Sie befinden sich in der alkoholischen Mutterlauge, welche nach der Krystallisation des Gemisches von β - und γ -Triacetyl-methyl-rhamnosid zurückbleibt. Verdampft man den Alkohol im Vakuum, nimmt mit Äther auf, entfernt mit Tierkohle die letzten Reste Silberverbindungen und verjagt den Äther wieder unter vermindertem Druck, so erhält man einen dicken farblosen Sirup, der noch geringe Mengen reduzierender Substanz enthält. Um diese zu entfernen, wird 4—5 mal bei 0,2 mm aus einem Bad von etwa 150° destilliert mit der Vorsicht, daß die Operation jedesmal unterbrochen wird, wenn etwa $\frac{9}{10}$ übergegangen ist. Der schließlich erhaltene farblose oder höchstens ganz schwach gelbe Sirup reduziert kaum mehr Fehlingsche Lösung.

Bei der optischen Prüfung in Acetylentetrachloridlösung wurde an vier verschiedenen Präparaten gefunden: $[\alpha]_D = +33,3^\circ$, $+33,8^\circ$, $+32,2^\circ$ und $+34,2^\circ$.

Bei der Abspaltung der Acetyle mit Baryt und nachträglichen genauen Fällung des Baryts mittels Schwefelsäure wird ein Sirup erhalten. In frischem Zustand enthielt er meist etwas über 10% reduzierende Substanz, bei längerem Aufbewahren zersetzte er sich allmählich unter Bildung von Rhamnose.

¹⁾ Emil Fischer, Max Bergmann u. Artur Rabe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 2378 [1920].

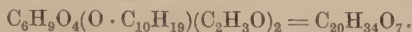
²⁾ Max Bergmann u. Franz Beck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1574—1578 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 779.

³⁾ Emil Fischer, Max Bergmann u. Artur Rabe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 2381 [1920].

Mentholrhamnoside.

1-Menthol-rhamnosid-diacetat.¹⁾

Mol.-Gewicht: 386,37.



Darstellung: Schüttelt man die Lösung von 5 g Acetobromrhamnose und 9 g Menthol in 50 cem wasserfreiem Äther mit 5 g scharf getrocknetem Silbercarbonat, so tritt rasch unter Entbindung von Kohlensäure Reaktion ein und nach 2 Stunden ist alles Halogen an Silber gebunden. Man filtriert von den Silberverbindungen ab und verjagt Äther und überschüssiges Menthol möglichst schnell durch einen kräftigen Dampfstrom. Kühlt man jetzt rasch ab, so setzen sich die Rhamnoseverbindungen gut ab, so daß sie ohne erheblichen Verlust von der überstehenden wässrigen Flüssigkeit durch Abgießen getrennt und nochmals mit Wasser gewaschen werden können. Löst man sie nach dem Trocknen in 100 cem Ligroin und kühlt auf 0° ab, so scheidet sich bald ein Teil der Reaktionsprodukte krystallisiert ab. Aus der eingegengten Mutterlauge kann noch eine weitere kleine Menge gewonnen werden, so daß im ganzen etwa 1,3 g erhalten werden.

Aus der Mutterlauge, welche bei der Darstellung des eben beschriebenen Acetats verbleibt, kann noch ein weiteres Menthol-rhamnosid-acetat isoliert werden, durch Verdampfen des Lösungsmittels und Destillation des kaum reduzierenden schwach gelben Sirups unter 0,25 mm Druck aus einem Bad von 180—190°. Es gibt aber Analysenzahlen, die noch nicht einwandfrei auf ein einheitliches Rhamnosid-acetat stimmen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: α , 1-Menthol-rhamnosid-diacetat bildet Nadeln oder schön ausgebildete Prismen, die häufig büschelförmig vereinigt sind. Es schmilzt bei 134—135° (korr.). Beim Reiben wird es stark elektrisch. Es löst sich in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser und Petroläther. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert.

$$[\alpha]_D^{11} = \frac{+1,13^\circ \cdot 1,2467}{1 \cdot 0,8235 \cdot 0,1289} = +13,3^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

 α -1-Menthol-rhamnosid.²⁾

Mol.-Gewicht: 302,32.



Darstellung: Aus dem krystallisierten Diacetat auf folgende Weise. 5 g davon werden in 100 cem Methylalkohol gelöst, die Flüssigkeit bei 0° mit trockenem Ammoniak gesättigt und nach 5stündigem Stehen bei 20° im Vakuum verdampft. Behandelt man den sirupösen Rückstand mit warmem Wasser, so wird er beim Erkalten vollständig krystallinisch. Die Menge der Krystalle beträgt 3,5 g. Die Umkrystallisation ist leider wegen der großen Löslichkeit des Rhamnosids verlustreich. Am besten löst man in 30—40facher Menge Aceton und versetzt mit Wasser bis zur Trübung und destilliert unter vermindertem Druck ab. Bald beginnt die Abscheidung von Krystallen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bildet meist farblose mikroskopische Prismen, die bei 114—115° (korr.) schmelzen. Es löst sich leicht in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. Trotz der geringen Löslichkeit des Rhamnosids in Wasser ist sein Geschmack stark bitter.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,57^\circ \cdot 1,3308}{1 \cdot 0,8097 \cdot 0,1252} = -7,48^\circ \text{ (in absolutem Alkohol).}$$

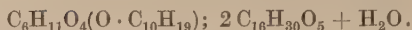
Molekulargewichtsbestimmung in Phenollösung nach der Gefrierpunktmethode ergibt $M = 297$ statt 302.

¹⁾ Emil Fischer, Max Bergmann u. Artur Rabe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 2385 [1920].

²⁾ Emil Fischer, Max Bergmann u. Artur Rabe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 2386 [1920].

β -l-Menthol-rhamnosid.

Mol.-Gewicht: 622,66.



Darstellung: Es entsteht aus dem sirupösen Acetat, das sich neben dem krystallisierten α -Diacetat bei der Einwirkung von Acetobrom-rhamnose auf Menthol in Gegenwart von Silbercarbonat bildet. Seine Bereitung aus dem Acetat ist ganz ähnlich, wie es oben für die α -Verbindung beschrieben ist. Aus verdünntem Alkohol erhält man es in mikroskopischen Plättchen. Die Ausbeute beträgt nur 2,5 g auf 5 g Acetylkörper. Die Ursache dieses geringen Ertrages dürfte hauptsächlich in der fehlenden Einheitlichkeit des als Ausgangsmaterial verwandten Acetates zu suchen sein.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmilzt bei 164—166°. Es wird leicht von den üblichen organischen Lösungsmitteln aufgenommen, fast gar nicht dagegen vom Wasser. Auf der Zunge entwickelt es allmählich einen langanhaltenden bitteren Geschmack. Fehlingsche Lösung wird auch bei Siedehitze nicht reduziert.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{23} = \frac{-7,79 \cdot 1,3175}{1 \cdot 0,0972 \cdot 0,8045} = 131,5^\circ \text{ (in absolutem Alkohol).}$$

Theophyllinrhamnosid.¹⁾

Mol. Gewicht: 326,18.

Zusammensetzung: $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4 = \text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4$.

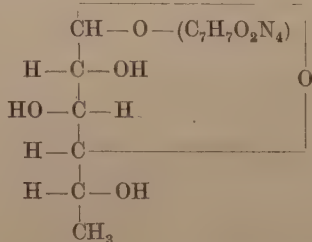
Darstellung: Aus der Tetraacetylverbindung beim Verseifen mit methylalkoholischem Ammoniak.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt 165 bis 167°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Derivate: Triacetyltheophyllinrhamnosid. Aus Theophyllinsilber und Acetobromrhamnose beim Kochen in Xylol. — Derbe Krystalle aus Alkohol, Schmelzpunkt 132—134°. — Leicht löslich in Äther, Essigäther, Chloroform, wenig löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Ligoirn.

Isorhamnoside. **β -Theophyllin-d-isorhamnosid.²⁾**

Mol.-Gewicht: 326,18.

Zusammensetzung: $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4$.

Darstellung: 4 g Triacetyl- β -theophyllin-d-isorhamnosid werden in 240 ccm trockenem Methylalkohol heiß gelöst, rasch abgekühlt und die Lösung unter Eiskühlung mit trockenem

¹⁾ Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Leverkusen, D.R.P. Kl. 12 p, Nr. 281 008 vom 14. Aug.-1913 (10. Dez. 1914); Chem. Centralbl. **1915**, I, 30.

²⁾ E. Fischer, Burekhardt Helferich u. Paul Ostmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 883 [1920].

Ammoniak gesättigt. Ein zunächst entstehender Niederschlag löst sich bald wieder auf. Nach vierstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird die klare farblose Flüssigkeit im Vakuum vollständig eingedampft. Dabei bleibt ein Sirup zurück, der häufig von selbst krystallisiert. Zur Reinigung wird er aus Essigäther umkrystallisiert. Ausbeute 2,4 g oder 83% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Isorhamnosid schmilzt bei 254° (korr.) zu einem farblosen Sirup. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Aceton und Essigäther; sehr schwer löst es sich in Benzol, Chloroform und Äther. Es reduziert Fehling'sche Lösung nicht. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird es gespalten. Der Geschmack ist bitter.

$$[\alpha]_D^{16} = - \frac{1,03^\circ \cdot 2,1517}{1,003 \cdot 0,0987} = - 22,39^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Mutarotation wurde nicht beobachtet.

Derivate: **Triacetyl- β -theophyllin-d-isorhamnosid**¹⁾ (C_2H_3O)₃C₇H₇O₂N₄ · C₆H₈O₄ = C₁₉O₂₄O₉N₄ (452,23). 10 g Triacetyl-theophyllin-d-glucosid-6-bromhydrin werden in 100 ccm 50 proz. Essigsäure unter Erwärmen gelöst. Unter dauerndem Schütteln werden in die auf dem Wasserbad erhitze Lösung im Laufe von 1 Stunde 25 g Zinkstaub eingetragen. Nach beendeter Reaktion wird filtriert und die gelb gefärbte Lösung im Vakuum aus einem Bade von 35° stark eingengt und, um die Essigsäure möglichst zu entfernen, noch dreimal mit je 50 ccm Wasser aufgenommen und wieder unter vermindertem Druck eingedampft. Zum Schluß wird ganz zur Trockne verdampft, der Rückstand, der fast völlig krystallinisch erstarrt, mit ganz wenig Wasser verrührt, abgesaugt und durch Abpressen auf Ton getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus 120 ccm Alkohol erhält man das Triacetyl- β -theophyllin-d-isorhamnosid leicht rein. Ausbeute 4 g oder 48% der Theorie.

Die Substanz zeigt weder in Acetylen-tetra-chlorid noch in Eisessig eine wahrnehmbare Drehung. Sie schmilzt bei 230° (korr.) nach kurzem Sintern. Sie ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig und heißem Alkohol, etwas schwerer in Essigäther und Benzol und recht schwer in Wasser und Petroläther.

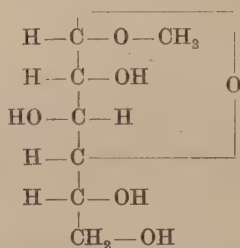
Glucose-Glucoside,

Methyl-d-glucosid.

Bildung: Von α - und β -Methylglucosid. 70 g feingeschnittene Baumwollcellulose werden mit einem auf 15° abgekühlten Gemisch von 350 ccm Essigsäureanhydrid (mit einem Gehalt von 6,25% Essigsäure) und 20 ccm Schwefelsäure übergossen, wobei unter Kühlen mit fließendem Wasser kräftig gerührt wird. Nach 20 Minuten gießt man die flüssige Masse unter beständigem Rühren in eiskaltes Wasser. Nach 24 Stunden wird der pulverig gewordene Niederschlag abgesaugt und ausgewaschen; die Menge des Filtrates und der Waschflüssigkeit beträgt 10 l. Die unlöslichen Acetate wiegen nach dem Trocknen bei 40—50° (25 mm) 112 g. — Zur Entacetylierung, Hydrolyse und Methylierung löst man die unlöslichen Acetate in Methylalkohol, das 0,5% Salzsäure enthält, so daß eine 5 proz. Lösung entstehen soll und erhitzt 70 Stunden auf 100°. Der Niederschlag (29 g) war ein weißes amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, Äther, Alkohol und verdünnter Salzsäure, leicht löslich in verdünnter Lauge. Schmelzpunkt 237° unter Zersetzung. Es verhielt sich gegen Fehling'sche Lösung wie ein Glucosid und läßt sich in ein Gemisch (25,9 g) von α - und β -Methylglucosid überführen. Aus dem Filtrat vom Niederschlag kann man 34 g eines Gemisches der beiden Glucoside isolieren. — Das Filtrat von den unlöslichen Acetaten (s. o.) wird zunächst der Wasserdampfdestillation unterworfen und dann unter vermindertem Druck eingedampft. Es bleibt ein weißer krystallinischer Rückstand zurück, durchsetzt mit einem gelben Sirup. Die Ausbeute daraus an α - und β -Methylglucosid beträgt 6,2 g²⁾.

¹⁾ E. Fischer, Burckhardt Helferich u. Paul Ostmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 883 [1920].

²⁾ James Colquhoun Irvine u. Charles William Soutar, Journ. Chem. Soc. London **117**, 1489—1500 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 729.

α -Methyl-d-glucosid (Bd. II, S. 587; Bd. VIII, S. 293).**Konstitution:¹⁾**

Bildung: Entsteht bei der Einwirkung von methylalkoholischer Salzsäure auf Glucosan²⁾. Aus 2-Glykosylchlorid mit alkoholischem Natriummethylat³⁾.

Darstellung: Tetraacetyl- α -methylglucosid geht bei der Einwirkung von Natriumalkoholat in α -Methylglucosid über. Ausbeute 75% der Theorie⁴⁾.

Nach meinen in Gemeinschaft mit Herrn Stefan Tulok ausgeführten, noch nicht veröffentlichten, Untersuchungen kann man beliebige große Mengen von α -Methylglucosid auch ohne Anwendung von Bombenröhre oder eines Autoklaven darstellen, einfach dadurch, daß man das Reaktionsgemisch am Rückflußkühler in einem Wasserbad erhitzt, wobei man das obere Ende des Kühlers mit einem Chlorcalciumrohr verschließt. — Um die Braunfärbung des Reaktionsgemisches zu vermeiden, wird ein ganz langsamer trockener Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geleitet. — Der Verlauf der Reaktion wird durch folgende Versuche erläutert:

Man löst 20 g Glucose in 200 ccm absol. Methylalkohol, der 0,34% Salzsäure enthält. Das Drehungsvermögen der Lösung im 1-dm-Rohr beträgt $+4,84^\circ$. Um den Endpunkt der Reaktion zu konstatieren, haben wir folgende Messungen ausgeführt:

Nach 15stündigem Erwärmen ist die Drehung im 1-dm-Rohr	$+5,17^\circ$
„ 30 „ „ „ „ „ „	$+5,81^\circ$
„ 40 „ „ „ „ „ „	$+6,26^\circ$
„ 50 „ „ „ „ „ „	$+7,00^\circ$
„ 60 „ „ „ „ „ „	$+7,21^\circ$
„ 70 „ „ „ „ „ „	$+7,25^\circ$

Das Reaktionsprodukt wird nach 70 stündigem Erwärmen unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert.

Biochemische Darstellung von α -Methyl-d-glucosid⁵⁾. Man mischt 180 g Methylalkohol mit einer Lösung von 500 g Glucose in 4 l Wasser, gibt 3000 ccm einer vorher filtrierten 10proz. wässrigen Maceration von getrockneter untergäriger Bierhefe hinzu, verdünnt das Gemisch mit Wasser auf 10 l, überläßt das Ganze so lange bei $18-20^\circ$ sich selbst, bis die Drehung von etwa $+5^\circ 18'$ auf $+11^\circ-11^\circ 30'$ gestiegen ist. Hierauf erhitzt man die Flüssigkeit in Gegenwart von etwas Calciumcarbonat zum Sieden, filtriert, engt das Filtrat unter vermindertem Druck auf etwa 5 l ein, vergärt die überschüssige Glucose mit Hilfe von etwa 10 g Bierhefe pro l, filtriert nach beendeter Gärung, neutralisiert mit Calciumcarbonat, erhitzt zum Sieden, filtriert von neuem und dampft unter vermindertem Druck zur Trockene. — Den Rückstand kocht man wiederholt mit je 500 ccm 9% Alkohol aus und krystallisiert das sich abscheidende Glucosid aus dem gleichen Lösungsmittel um. — Ausbeute etwa 150 g. — Zur technischen Darstellung des α -Methylglucosids verwendet man ein Gemisch, welches 1–2 g Glucose und 22 g Methylalkohol auf 100 ccm enthält und verfährt weiter wie oben, wobei man den wiedergewonnenen Methylalkohol zu einer neuen Operation benutzt.

¹⁾ Leonor Michaelis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 3683 [1913]; Chem. Centralblatt **1914**, I, 345. — Amé Pictet, Helv. chim. Acta **3**, 649 [1920].

²⁾ Amé Pictet u. Pierre Castan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **171**, 243 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 620; Helv. chim. acta **3**, 645 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 879.

³⁾ Amé Pictet u. Pierre Castan, Helv. chim. acta **4**, 319 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 945.

⁴⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 829–854 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 1009.

⁵⁾ A. Aubry, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **10**, 202–207 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 678.

Physiologische Eigenschaften: Bildung von Säuren durch *Bacillus phenologenes* in Poptonwasser mit α -Methylglucosid usw.¹⁾. Unwirksamer Stoff bezüglich der Bildung von Harnstoff spaltendem Ferment durch Bakterien²⁾. Wird durch *Bact. mannitolpocum*, *Bact. Gayoni*, *Bact. intermedium* und *Bact. gracile* ziemlich rasch vergoren³⁾. *Aspergillus* maltase, sowie menschlicher Harn, der schwach maltaschaltig ist, spaltet α -Methylglucosid nicht⁴⁾.

Auf Nährboden, der neben α -Methylglucosid Rohrzucker enthält, gedeiht *Aspergillus niger* gut. — Wird eine solche Kultur auf nur das Glucosid enthaltenden Nährboden übertragen, so kann sie das Glucosid schneller als bei direkter Beimpfung mit Sporen verbrauchen und auch schneller als eine vorher auf einen nur Rohrzucker enthaltenden Nährboden gewachsene. — Eine weitgehende Anpassung durch Serienimpfung auf Glucosidnährboden konnte nicht festgestellt werden⁵⁾.

Das α -Methylglucosid spaltende Ferment der Hefe hat sein Wirkungsoptimum zwischen p_H 5,8 und 6,6; der Höhepunkt liegt wohl bei 6,2. — Die Affinitätskonstante der Maltase zum α -Methylglucosid ist 11,1, also niedriger als die betreffende Konstante der Invertase-Saccharose-Bindung⁶⁾. Die Hemmung der Spaltung des α -Methylglucosids durch Hefeextrakt bei NaCl, NaNO₃, Glycerin findet durch Verkleinerung der Zerfallsgeschwindigkeitskonstante, bei Glucose und LiCl durch Affinität zum Ferment, statt. Fructose und β -Methylglucosid hemmen den Prozeß überhaupt nicht, haben also zu dem α -Methylglucosid spaltendem Ferment keine Affinität. Die Affinität der Glucose zu diesem Ferment ist fünfmal größer als die des α -Methylglucosids selbst⁷⁾. Dialysierte Hefelösung greift es nicht an⁸⁾. Setzt die Zerfallsgeschwindigkeit der Saccharoseinvertase herab⁹⁾.

Die Hydrolyse durch α -Glucosidase verläuft in reiner wässriger Flüssigkeit rascher als in Gegenwart von Methylalkohol. — Eine teilweise oder völlige Verhinderung der synthetisierenden oder hydrolysierenden Wirkung des Enzyms durch Essigsäure beruht auf der Zerstörung desselben durch die Essigsäure¹⁰⁾. — Natronlauge übt ebenso großen Einfluß auf obige Wirkungen des Enzyms aus¹¹⁾.

Erleidet unter der Einwirkung von Leukocyten nicht die gleiche Umwandlung wie Glucose, liefert keine Milchsäure¹²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Säuredissoziationskonstante: $1,97 \cdot 10^{-14}$ ¹³⁾. Liefert mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure α -Pentaacetylglucose¹⁴⁾.

Das Drehungsvermögen wird durch Kupferoxydammoniak stark beeinflusst¹⁵⁾.

Derivate: α -Methylglucosidphosphorsäure¹⁶⁾ $C_6H_{13}O_6 \cdot H_2PO_3$, aus Methylglucosid und POCl₃ in ganz trockenem Pyridin bei -20° , $[\alpha]_D^{20} = +81,8^\circ$.

¹⁾ Albert Berthelot, *Annales de l'Inst. Pasteur* **32**, 17—36 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 130.

²⁾ Martin Jacoby, *Biochem. Zeitschr.* **79**, 35—50 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 793.

³⁾ H. Müller-Thurgau u. A. Osterwalder, *Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk.* II. Abt. **48**, I [1917]; *Chem. Centralbl.* **1918**, I, 224.

⁴⁾ A. Aubry, *Journ. de Pharm. et de Chim.* [7] **10**, 23 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 575.

⁵⁾ Arthur W. Dox u. G. W. Roark jr., *Journ. of Biolog. Chem.* **41**, 475 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 201.

⁶⁾ P. Ronau u. L. Michaelis, *Biochem. Zeitschr.* **58**, 148—157 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 565.

⁷⁾ L. Michaelis u. P. Rona, *Biochem. Zeitschr.* **60**, 62—78 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 1198.

⁸⁾ C. S. Hudson, *Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist.* **32**, 207—212 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 1149.

⁹⁾ L. Michaelis u. H. Pechstein, *Biochem. Zeitschr.* **60**, 79—90 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 1198.

¹⁰⁾ Em. Bouquelot u. A. Aubry, *Journ. de Pharm. et de Chim.* **12**, 15—22 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1916**, I, 1076.

¹¹⁾ Em. Bourquelot u. A. Aubry, *Journ. de Pharm. et de Chim.* **12**, 182—187 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1915**, II, 1199; **1916**, I, 1077.

¹²⁾ P. A. Levene u. G. H. Mayer, *Annales de l'Inst. Pasteur* **30**, 155—159 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, II, 151.

¹³⁾ L. Michaelis, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **46**, 3683—3693 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 345.

¹⁴⁾ Bom u. S. M. Nelson, *Journ. of Amer. Chem. Soc.* **37**, 1763 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1915**, II, 694.

¹⁵⁾ Kurt Hess u. Ernst Messmer, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **54**, 834 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 893.

¹⁶⁾ P. A. Levene u. G. M. Meyer mit Unterstützung von J. Weber, *Journ. of Biolog. Chem.* **48**, 233 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 1319.

2, 3, 5-Trimethyl-6-phosphorsäuremethylglucosid¹⁾ $C_{10}H_{12}O_6 \cdot H_2PO_3$. Aus 2, 3, 5-Trimethylglucosid und $POCl_3$ in Pyridin bei -30° . Ba-Salz, sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, fällt aus diesem durch viel Alkohol, $[\alpha]_D^{20} = +77,07^\circ$.

3, 5, 6-Trimethylmethylglucosid¹⁾ $C_{10}H_{20}O_6$, aus Trimethylacetonglucose durch Erhitzen mit trockenem Methylalkohol, das 0,1% HCl enthält, 24 Stunden auf 100° . Siedepunkt bei 0,035 mm 135° (enthält stets Spuren unveränderten Zuckers).

3, 5, 6-Trimethyl-2-phosphorsäuremethylglucosid $C_{10}H_{19}O_6 \cdot H_2PO_3$. Aus 3, 5, 6-Trimethylmethylglucosid und $POCl_3$ bei -20° . Ba-Salz, löslich in Alkohol, Äther und Aceton, hauptsächlich saures Salz; $[\alpha]_D^{20} = +26,38^\circ$).

Tetra-p-brombenzoyl- α -methyl-d-glucosid²⁾ $C_6H_7O_6 \cdot CH_3(BrC_6H_4CO)_4$. Aus α -Methyl-d-glucosid, p-Brombenzoylchlorid und Chinolin in Chloroformsuspension; Ausfällung des Reaktionsproduktes durch kalten Alkohol. Kleine spitze Nadeln vom Schmelzpunkt 148° ; leicht löslich in Chloroform, Essigäther und Aceton, ziemlich löslich in Äther und Kohlenstofftetrachlorid, wenig löslich in siedendem Alkohol und Methylalkohol.

Tetra- β -naphthalinsulfosäure- α -methyl-d-glucosid³⁾ $C_6H_7O_5 \cdot OCH_3 \cdot (C_{10}H_7 \cdot SO_2)_4$. — Methyl-d-glucosid wird in Chloroform suspendiert, mit β -Naphthalinsulfochlorid und Chinolin geschüttelt. — Nach dem Ausschütteln mit Schwefelsäure und Trocknen mit Natriumsulfat wird das Chloroform verdampft. — Weißes, amorphes Pulver aus Aceton + Alkohol. Schmelzpunkt 147° . — Leicht löslich in Chloroform, Aceton, unlöslich in Benzol.

Tetra-(α -bromcampher- τ -sulfoäure)- α -methyl-d-glucosid³⁾ $C_6H_7O_5 \cdot O \cdot CH_3 \cdot (BrC_{10}H_{14} \cdot O \cdot SO_2)_3$. — Aus Methyl-d-glucosid in Chloroform suspendiert, beim Schütteln mit α -Bromcampher- τ -sulfochlorid und Ausfällen des Reaktionsproduktes mit kaltem Alkohol. — Weißes Pulver aus Alkohol, Schmelzpunkt $150,5^\circ$. $[\alpha]_D^{25} = +128,2$. — Leicht löslich in Chloroform, Aceton, siedendem Äther. — Ziemlich löslich in Benzol und warmem Alkohol, unlöslich in Wasser.

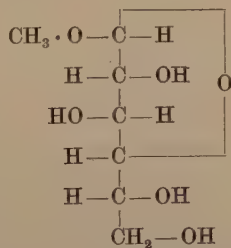
Tetrapalmityl- α -methyl-d-glucosid³⁾ $C_6H_7O_6CH_3 \cdot (C_{15}H_{31}CO)_4$. — Aus Methyl-d-glucosid, in Chloroform suspendiert, mit Palmitylchlorid und Chinolin unter Schütteln. — Man verdampft die Chloroformlösung und digeriert den Rückstand mit kaltem Äther. — Nadeln, Schmelzpunkt 69° . — $[\alpha]_D^{18} = +46,9^\circ$. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, ziemlich löslich in siedendem Äther und Aceton, wenig löslich in Ligroin und Alkohol.

Tripalmityl- α -methyl-d-glucosid¹⁾ $C_6H_5O_6CH_3(C_{15}H_{31}CO)_3$. Aus α -Methyl-d-glucosid, Palmitylchlorid und Chinolin. Amorphes, weißes Pulver. Schmelzp. 77° . Leicht löslich in Chloroform, Benzol, siedendem Äther und Aceton, ziemlich löslich in warmem Alkohol und Essigäther.

Tetratearyl- α -methyl-d-glucosid²⁾ $C_6H_7O_6CH_3(C_{17}H_{35}CO)_4$ und **Tristearyl- α -methyl-d-glucosid** $C_6H_5O_6CH_3(C_{17}H_{35}CO)_3$. — Beide aus α -Methyl-d-glucosid suspendiert in Chloroform, Stearylchlorid und Chinolin, Ausfällung des Reaktionsproduktes mit kaltem Alkohol. Trennung beider Derivate durch fraktionierte Fällung aus Chloroform und Alkohol. Weiße amorphe Pulver. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, ziemlich löslich in heißem Aceton, Äther und Essigäther, ziemlich wenig löslich in Alkohol und Methylalkohol. Das Triderivat hat den Schmelzpunkt 82° , d-Tetraderivat 68° .

β -Methyl-d-glucosid (Bd. II, S. 589; Bd. VIII, S. 295).

Konfiguration⁴⁾:



¹⁾ P. A. Levene u. G. M. Meyer mit Unterstützung von J. Weber, Journ. of Biol. Chem. **48**, 233—248 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1319—1320.

²⁾ Sven Odén, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **6**, Nr. 18, 24 Seiten [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1034.

³⁾ Sven Odén, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 15 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 540.

⁴⁾ Leonor Michaelis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 3683 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 345.

Physiologische Eigenschaften: Bildung von Säuren durch *Bacillus phenologenes* in Pop-tonwasser mit β -Methylglucosid usw.¹⁾ Unwirksamer Stoff bezüglich der Bildung von Harnstoff spaltendem Ferment durch Bakterien²⁾.

Hemmt die Spaltung des α -Methylglucosids durch Hefeextrakt überhaupt nicht, hat also zu dem α -Methylglucosid spaltenden Ferment keine Affinität³⁾. Hat keine Affinität zur Invertase, hat auch auf die Zerfallsgeschwindigkeit der Saccharose-Invertaseverbindung keinen Einfluß; die Invertasewirkung wird durch sie demnach nicht gehemmt⁴⁾. Bei Einwirkung von Nierengewebe von Kaninchen in Phosphatlösung bei 37° spaltete β -Methyl-d-glucosid einen Teil der enthaltenen Glucose ab⁵⁾. Erleidet unter der Einwirkung von Leukocyten nicht die gleiche Umwandlung wie Glucose, liefert keine Milchsäure⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Säuredissoziationskonstante $2,64 \times 10^{-147}$.

Derivate: **β -Tetraacetylmethylglucosid.** Wird aus 25 g β -Bromacetylglucose in 200 ccm Methylalkohol mit 12,5 g Silbernitrat in 200 ccm Methylalkohol dargestellt. Das mit Schwefelwasserstoff behandelte Filtrat wird mit Bariumcarbonat versetzt. Das Filtrat wird eingeengt⁸⁾.

Spaltung des Tetraacetyl- β -methylglykosids mit Bromwasserstoff⁹⁾. Man löst 10 g Tetraacetyl- β -methylglykosid¹⁰⁾ in 25 ccm Chloroform, fügt 20 ccm mit Bromwasserstoffsäure gesättigten Eisessig hinzu und läßt das Reaktionsgemisch vor Feuchtigkeit geschützt 5 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die etwas braun gefärbte Flüssigkeit wird in 75 ccm eiskaltes Chloroform gegossen und diese Lösung in 250 ccm Eiswasser eingerührt. Die Chloroform-Schicht wird getrennt, dreimal mit Eiswasser gewaschen, getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Es bleibt ein gelbes, zähes Öl zurück, welches an der Luft stehend unter Bromwasserstoff-Abspaltung sich zersetzt. Der größte Teil des Öls (etwa 90 %) wurde mit 100 ccm Äther verdünnt und mit Petroläther versetzt. Es fiel eine klebrige Masse aus, welche aber nicht zur Krystallisation zu bringen war, auch das Einimpfen mit Aceto-bromglykose half nichts. Deshalb wurde die Masse wieder in einem Gemisch von 20 ccm Alkohol und 40 ccm Wasser gelöst, 1,5 g Calciumcarbonat zugesetzt und auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt.

Nachdem vom Überschuß des Calciumcarbonats abfiltriert war, wurde die Lösung abgekühlt und mit 10 ccm 30 proz. Kalilauge stehengelassen, dann mit verdünnter Essigsäure neutralisiert. Nach Zusatz von 5 g salzsaurem Phenylhydrazin und 7,5 g Natriumacetat wurde jetzt $\frac{5}{4}$ Stunden lang im kochenden Wasserbade erhitzt. Das Phenylglykosazon scheidet sich krystallinisch aus; es wird filtriert und getrocknet: Ausbeute 1,8 g. Es wurde aus 90 ccm Alkohol + 75 ccm Wasser umkrystallisiert, dann die Krystalle mit heißem Essigäther ausgelaugt, wobei sie rein gelb wurden. Dabei ging die Menge auf 0,9 g herab. Die Krystalle schmelzen unter Zersetzung gegen 206—207°.

Tetramethyl- β -methylglucosid¹¹⁾ $C_6H_7O(OCH_3)_5$. Aus 27 g Glucose in 10 ccm Wasser 109 ccm Dimethylsulfat und 109 g Natriumhydroxyd in 190 ccm Wasser. Schmelzpunkt 39—41°. — Siedepunkt bei 0,23 mm 108—110°; Brechungsindex $n_D = 1,4455$; $[\alpha]_D = -13,3^\circ$ bei $c = 5$ in Alkohol).

¹⁾ Albert Berthelot, *Annales de l'Inst. Pasteur* **32**, 17—36 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 130.

²⁾ Martin Jacoby, *Biochem. Zeitschr.* **79**, 35—50 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 793.

³⁾ L. Michaelis u. P. Rona, *Biochem. Zeitschr.* **60**, 62—78 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 1198.

⁴⁾ L. Michaelis u. H. Pechstein, *Biochem. Zeitschr.* **60**, 79—90 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 1198.

⁵⁾ P. A. Levene u. G. M. Meyer, *Journ. of Biolog. Chem.* **18**, 469—475 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 1156.

⁶⁾ P. A. Levene u. G. H. Meyer, *Annales de l'Inst. Pasteur* **30**, 155—159 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, II, 151.

⁷⁾ L. Michaelis, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **46**, 3683—3693 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1914**, I, 345.

⁸⁾ C. S. Hudson u. J. K. Dale, *Journ. of Amer. Chem. Soc.* **37**, 1264—1270 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1915**, II, 320.

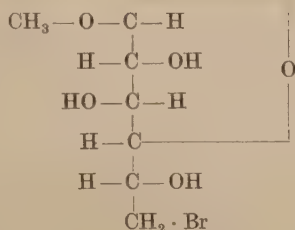
⁹⁾ Géza Zemplén, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **53**, 1004 [1920].

¹⁰⁾ Königs u. Knorr, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **34**, 957 [1901].

¹¹⁾ Walter Norman Haworth u. Grace Cumming Leitch, *Journ. Chem. Soc.* **133**, 188 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, I, 515.

β -Methyl-d-glucosid-6-bromhydrin.¹⁾

Mol.-Gewicht: 257,02.

Zusammensetzung $C_7H_{13}O_5Br$.

Darstellung: 10 g der nach der Vorschrift von E. Fischer und E. F. Armstrong²⁾ dargestellten Triacetyl-methylglucosid-6-bromhydrins werden in 150 cem warmem trockenem Methylalkohol gelöst und unter Eiskühlung mit trockenem Ammoniak gesättigt. Die Lösung wird 5 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann unter vermindertem Druck eingedampft. Es bleibt ein krystallinischer Rückstand, der in 100 cem siedendem Essigester gelöst und mit etwas Tierkohle behandelt wird. Aus dem auf etwa $\frac{1}{3}$ eingeeengten Filtrat scheidet sich das β -Methyl-d-glucosid-6-bromhydrin in schönen Prismen aus. Ausbeute 5,9 oder 88% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften:

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-1,95^\circ \cdot 2,5900}{1,025 \cdot 0,1598} = -35,12^\circ \text{ (in Wasser).}$$

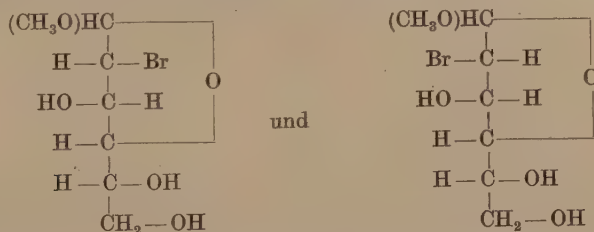
Mutarotation wurde nicht beobachtet. Schmilzt beim Erhitzen im Röhrchen gegen 148° unter Braunfärbung und stürmischer Gasentwicklung. Er ist in Aceton, Methylalkohol und Eisessig leicht löslich, schwerer in Alkohol und Essigäther, sehr schwer in Äther, Chloroform und Benzol. Fehlingsche Lösung wird auch beim Kochen durch ihn nicht reduziert. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird er hydrolysiert. Von Emulsin wird er nicht angegriffen. Der Geschmack ist schwach bitter. Bei der Spaltung mit Salzsäure oder mit Wasser entsteht im unreinen Zustande 6-Bromglucose und Anhydroglucose.

Methylglucosid-2-bromhydrin.³⁾

Mol.-Gewicht: 257,1.

Zusammensetzung: $C_7H_{13}O_5Br$.

Die Konstitution wird durch folgende Formelbilder ersichtlich:



Es muß vorerst unentschieden bleiben, wie die beiden Konfigurationsbilder unter die zwei Formen I und II des Bromhydrins sich verteilen.

Darstellung: Zur Darstellung von Methylglucosid-2-bromhydrin I wird das Triacetat I in der 25fachen Menge trockenem Methylalkohol warm gelöst, dann die Flüssigkeit

¹⁾ E. Fischer, Burkhardt Helferich u. Paul Ostmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 876 [1920];

²⁾ E. Fischer u. E. F. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 833 [1902].

³⁾ Emil Fischer, Max Bergmann, Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 535—537 [1920].

rasch abgekühlt und bevor die Krystallisation beginnt, mit gasförmigem Ammoniak gesättigt, zuletzt bei 0°. Es bleibt dann 6—7 Stunden bei 20° stehen. Wenn jetzt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck verdampft wird, scheidet sich das Methylglucosid-2-bromhydrin I krystallinisch ab. Die Ausbeute ist fast quantitativ und einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Essigäther genügt zur völligen Reinigung.

Zur Darstellung von Methylglucosid-2-bromhydrin II wird die Verseifung gleichfalls mit methylalkoholischem Ammoniak in etwa 10proz. Lösung ausgeführt und die Aufarbeitung der Reaktionsflüssigkeit ähnlich wie bei Form I ausgeführt. Man verjagt nach 7 Stunden Ammoniak und Methylalkohol und kocht den bald krystallisierenden Sirup zur Entfernung des anhaftenden Acetamids mit etwas Essigäther aus. — Ist man von einem Triacetat ausgegangen, das noch etwas von der Form I des Acetats enthält, so ist auch dem freien Glucosid zunächst etwas von der isomeren Form I beigemischt. — Er kann aber durch fraktionierte Krystallisation aus Essigäther unschwer davon befreit werden, weil die Beimengung darin leichter löslich ist.

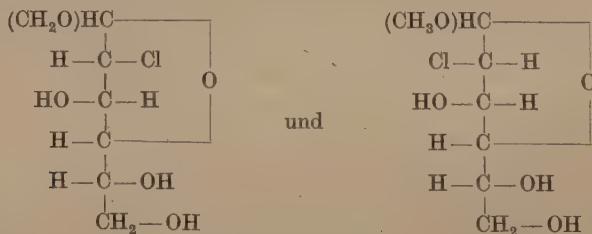
Physikalische und chemische Eigenschaften: Form I schmilzt bei 179—180° (korr. 181 bis 182°) unter geringer Zersetzung. Es löst sich leicht in Wasser und reagiert auf Lackmus fast neutral. In Alkohol ist es in der Wärme leicht, in der Kälte ziemlich schwer oder fast gar nicht löslich. — Es reduziert Fehlingsche Lösung nicht. — Das Brom ist verhältnismäßig fest gebunden. Denn es ist durch Silbernitrat oder Acetat in kochender wässriger Lösung nicht abzuspalten. Dagegen wirkt Alkali rasch bromentziehend. $[\alpha]_D = +0,6-0,9^\circ$ in wässriger Lösung. — Das Methylglucosid-2-bromhydrin Form II schmilzt bei raschem Erhitzen unter Gasentwicklung und schwacher Bräunung bei 180—181° (korr. 182—183°). — Es löst sich in den meisten Solvenzien schwerer als Form I. Sehr leicht in Wasser; von Alkohol benötigt es etwa die 10fache Menge. Recht schwer löslich in Aceton, so gut wie gar nicht in Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther; sein Geschmack ist schwach bitter.

Eine Besonderheit der Form II ist seine leichte Spaltbarkeit, die bewirkt, daß Fehlingsche Lösung schon nach ziemlich kurzem Kochen stark reduziert wird. Auch normale Salzsäure spaltet in der Hitze ziemlich rasch, während die isomere Form I durch n-Salzsäure gar nicht, durch konzentrierte nur zum geringen Teil und unter teilweise tiefgreifender Zersetzung angegriffen wird. — Das Präparat wird nach dem Kochen mit Salzsäure und salzsaurem Phenylhydrazin mit essigsaurem Natron erwärmt in Phenylglucosazon übergeführt.

Methyl-d-glucosid-2-chlorhydrin.¹⁾

Mol.-Gewicht: 212, 59.

Zusammensetzung: $C_7H_{13}O_5Cl$.



Darstellung: Eine Lösung von 10 g Triacetat in 200 ccm heißem Methylalkohol wird rasch abgekühlt und sofort bei 0° mit gasförmigem Ammoniak gesättigt. Erfolgt dabei Krystallisation des Triacetats, so genügt kurzes Schütteln, um es wieder in Lösung zu bringen. Die Lösung bleibt 6—7 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wird dann unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand in etwa 200 ccm heißem Essigäther gelöst. Aus der eingeengten Lösung scheidet sich beim Abkühlen auf 0° das Methylglucosid-2-chlorhydrin in feinen Nadeln ab. Ausbeute 6 g oder 96% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Trotz der schönen äußeren Eigenschaften besitzt das Präparat keinen scharfen Schmelzpunkt. Es erweicht im Capillarrohr gegen 159° und schmilzt bei 164°. Dabei findet allerdings geringe Bräunung und schwache Gasentwicklung

¹⁾ Emil Fischer, Max Bergmann u. Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 537 [1920].

statt. Trotzdem erstarrt die geschmolzene Masse beim Abkühlen auf 155° wieder größtenteils kristallinisch. Das Drehungsvermögen in wässriger Lösung beträgt

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-1,27 \cdot 2,0268}{1 \cdot 1,031 \cdot 0,2036} = -12,27^{\circ}.$$

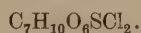
Es löst sich in Wasser leicht und diese Lösung reagiert schwach sauer auf Lackmus, dagegen ziemlich schwer in kaltem Alkohol. — In wasserhaltigem Aceton löst es sich leicht, in trockenem erheblich schwerer; von heißem Essigäther braucht es ungefähr 15 Teile. — In Äther, Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff ist es sehr schwer löslich. Es reduziert die Fehlingsche Lösung nicht, wohl aber nach vorherigem Kochen mit konzentrierter Salzsäure.

Derivate: **Triacetyl-methyl-d-glucosid-2-chlorhydrin** $C_6H_7O(C_2H_3O)_3 \cdot (OCH_3)Cl = C_{13}H_{19}O_8Cl$. — Mol.-Gewicht 338,69. — Entsteht aus dem Dichlorid des Triacetylglucals so leicht, daß dessen Reinigung für die Darstellung des Glucosids unnötig ist. Dementsprechend wird das aus 10 g Triacetylglucal bereitete rohe Dichlorid sofort in 10 cm trockenem Methylalkohol gelöst und mit etwa 10 g sorgfältig zerriebenem Silbercarbonat 3—4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, bis eine filtrierte Probe der Flüssigkeit mit Silbernitrat erwärmt, keinen Niederschlag mehr gibt. — Aus der warm filtrierten Lösung scheidet sich beim starken Abkühlen der größte Teil des Glucosids kristallinisch ab. Durch Verarbeiten der Mutterlauge wird noch eine weitere, aber viel kleinere Menge gewonnen. Die Gesamtausbeute an diesem Produkt beträgt 6 g oder 50% der Theorie, berechnet auf das angewandte Triacetylglucal. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in etwa 35 cm warmem Aceton gelöst und durch langsamen Zusatz von Petroläther wieder abgeschieden. Die so erhaltenen dünnen, vielfach sternförmig verwachsenen Prismen schmelzen bei 149 — 150° (kor. 150 — 151°) ohne Zersetzung, und dieser Schmelzpunkt ändert sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht. Das Drehungsvermögen in Acetylentetradichlorid beträgt

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+6,83^{\circ} \cdot 3,6073}{1 \cdot 1,556 \cdot 0,3942} = +40,2^{\circ}.$$

Löst sich recht schwer in heißem Wasser und krystallisiert daraus in dünnen Tafeln. — Es reagiert auf Lackmus neutral. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in warmem Alkohol, ferner leicht in Chloroform und warmem Benzol, dagegen ziemlich schwer in Äther und recht schwer in Petroläther. — Ein isomeres Glucosid-acetat wurde nicht beobachtet.

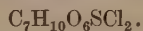
α -Methyl-d-glucosiddichlorhydrinsulfat.¹⁾



Darstellung: Man trägt fein gepulvertes α -Methylglucosid in ein ganz frisch bereitetes Gemisch von Pyridin, Chloroform und Sulfurylchlorid ein. —

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle aus Alkohol oder aus Äther + Petroläther, Schmelzpunkt 104 — 105° . — $[\alpha]_D^{17} = 139,97$. — Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther. — Reduziert beim kurzen Kochen Fehlingsche Lösung nicht, bei längerem Kochen tritt schwache Grünfärbung ein. Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen mit 2n-Salzsäure auf 100° ist reichlich Zucker mit Fehlingscher Lösung nachweisbar. — Zwei Hydroxyle sind in dem Zuckerrest durch Chlor ersetzt, die beiden anderen mit einem Schwefelsäurerest verestert.

β -Methyl-d-glucosiddichlorhydrinsulfat.¹⁾



Darstellung: Analog wie bei der α -Verbindung beschrieben.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol, dann aus Äther + Petroläther Krystalle, Schmelzpunkt 137° . — $[\alpha]_D^{19} = -11,84$. — Sonstige Eigenschaften wie bei der α -Verbindung. —

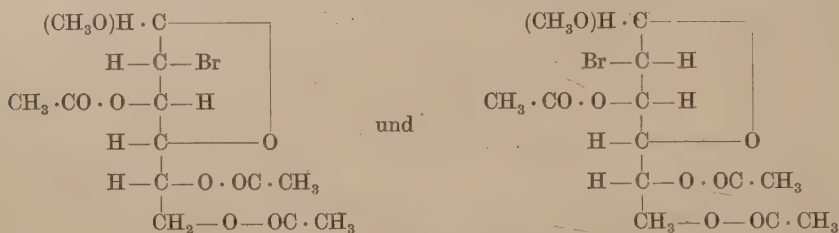
¹⁾ Burckhard Helferich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1082 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 172.

Triacetyl-methyl-d-glucosid-2-bromhydrin.¹⁾

Mol.-Gewicht: 383,14.

Zusammensetzung: $C_{13}H_{19}O_8Br$.

Die Verbindung existiert in zwei Formen, die miteinander raumisomer sind, wie dies folgende Formelbilder erklären:



Es muß unentschieden bleiben, wie die beiden Konfigurationsbilder unter die zwei Formen zu verteilen sind.

Darstellung: Für seine Bereitung wird am besten das rohe Dibromid benutzt, das beim Bromieren von Triacetyl-glucal entsteht und beim Verdampfen des Lösungsmittels als Sirup zurückbleibt. Man löst diesen in der 10fachen Menge trockenem Methylalkohol, gibt einen Überschuß von fein gepulvertem Silbercarbonat zu und schüttelt etwa 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur. Eine Probe der Lösung darf dann beim gelinden Erwärmen mit Silbernitrat kein Bromsilber mehr abscheiden. Wird die filtrierte methylalkoholische Lösung jetzt auf etwa $\frac{1}{5}$ eingengt, so scheidet sich der größere Teil des Glucosids krystallinisch aus. — Es wird abgesaugt. — Die Mutterlauge gibt beim Abkühlen auf etwa -40° eine zweite Krystallisation, die aber zum größeren Teil aus einem anderen, leichter löslichen, nach links drehenden Glucosid besteht. — Die Ausbeute schwankt bei verschiedenen Versuchen. Gewöhnlich beträgt sie 10—15% der Theorie für die schwer lösliche Form, und hat die leichter lösliche Form 6—8% der Theorie, berechnet auf das angewandte Triacetyl-glucal. In günstigen Fällen steigt sie aber bis zu 20% für jede Form. Die wechselnde Ausbeute scheint verschiedene Ursachen zu haben. Unter anderem dürfte sie auch von der Beschaffenheit des verwendeten Silbercarbonats abhängen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Triacetyl-methyl-glucosid-2-bromhydrin I läßt sich leicht reinigen. — Am schnellsten krystallisiert es aus Aceton, entweder beim Verdunsten oder bei vorsichtigem Zusatz von Petroläther. Es scheidet sich dann in wasserklaren, kompakten flächenreichen Krystallen aus, die leicht mehrere Millimeter Durchmesser haben. — Schmelzpunkt 138° (korr. 139°). Die Schmelze erstarrt beim Abkühlen wieder krystallinisch. — Die Verbindung löst sich schwer in heißem Wasser und krystallisiert daraus beim Abkühlen in feinen Nadeln oder langgestreckten Blättern. In Äthylalkohol ist sie in der Wärme leicht, in der Kälte schwerer löslich. Auch von kaltem Äther und Petroläther wird sie sehr schwer aufgenommen. Dagegen löst sie sich leicht in Chloroform. Sie reduziert Fehling'sche Lösung nicht. Das Drehungsvermögen in Acetylentetrachloridlösung beträgt:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+8,82 \cdot 3,6735}{1 \cdot 1,580 \cdot 0,4078} = +50,2^\circ.$$

Die Krystalle sind rhombisch bisphenoidisch; $a : b : c = 0,2602 : 1 : 0,2855$.

Das Triacetyl-methylglucosid-2-bromhydrin II ist in den meisten Lösungsmitteln leichter löslich als sein Isomeres. Deshalb bietet seine Reinigung größere Schwierigkeiten. Es fällt beim starken Abkühlen der Mutterlauge von Form I mit den Resten dieses Glucosids aus. Zur Reinigung ist die fraktionierte Krystallisation aus Aceton und Petroläther am geeignetsten. — Es krystallisiert beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in langen monoklinen Prismen, die häufig zentrisch verwachsen sind. Sie schmelzen bei $115-116^\circ$ ohne Zersetzung und erstarrten beim Erkalten wieder krystallinisch. Schon geringe Mengen Verunreinigung bedingen eine starke Schmelzpunktsdepression. — Das Drehungsvermögen in Acetylentetrachlorid ist

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{-6,32 \cdot 1,9926}{0,5 \cdot 1,583 \cdot 0,1730} = -92,0^\circ.$$

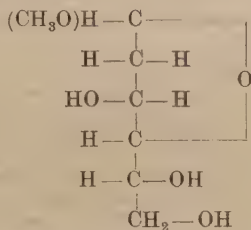
¹⁾ Emil Fischer, Max Bergmann u. Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 532 [1920].

Das Glucosid schmeckt bitter und verhält sich auch sonst seinen Isomeren ähnlich; so ist es in Methyl- und Äthylalkohol sowie Aceton leicht löslich, schwer in Petroläther. Es reduziert Fehlingsche Lösung nicht, wohl aber nach vorheriger Behandlung mit alkoholischem Kali. — Die Krystalle sind monoklin-sphenoidisch: $a : b : c = 2,7028; 1 : 1,6237; \beta = 99^\circ 52'$.

2-Desoxy-methyl-glucosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 178,2.

Zusammensetzung: $C_6H_{11}O_4(OCH_3)$.



Bildung: Entsteht bei der Behandlung des I. und II. Methylglucosid-2-bromhydrin mit Natriumamalgam.

Darstellung: Methyl-glucosid-2-bromhydrin wird in der 10fachen Menge Wasser gelöst und unter ständiger Eiskühlung mit $2\frac{1}{2}$ proz. Natriumamalgam, das allmählich zugegeben wird, kräftig geschüttelt. — Der Prozeß verläuft am raschesten, wenn die Flüssigkeit durch öfteren Zusatz kleiner Mengen verdünnter Schwefelsäure stets schwach alkalisch gehalten wird. Die Reaktion ist dann nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden beendet und eine Probe der wässrigen Flüssigkeit gibt nach Versetzen mit Silbernitrat und Salpetersäure und Filtration beim Kochen keine Fällung von Halogensilber mehr. — Von gutem Amalgam werden auf 1 g Bromhydrin 40–60 g verbraucht. — Jetzt wird vom Quecksilber abgegossen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Silbersulfat geschüttelt, bis die Lösung bromfrei wird. — Das mit Schwefelwasserstoff entsilberte Filtrat wird unter vermindertem Druck von Schwefelwasserstoff befreit, mit Natronlauge genau gegen Lackmus neutralisiert und unter geringem Druck eingedampft. — Beim Auskochen des Rückstandes mit etwa der 8fachen Menge Alkohol und abermaligem Verdampfen wird das Glucosid als dünnflüssiger, etwas gelber Sirup erhalten. — Da aber eine direkte Reinigung Schwierigkeiten bereitet, solange noch keine Krystalle vorhanden sind, so wird zunächst der Umweg über das Triacetat eingeschlagen. — Wird das sirupöse Rohprodukt unter vermindertem Druck gut getrocknet und dann mit Impfkristallen verrieben, so erstarrt bald die Hauptmenge krystallinisch. — Sie wird erst mit wenig Aceton verrieben, um den sirupös verbliebenen Anteil zu entfernen, dann mit der 6–7fachen Menge desselben Lösungsmittels unter Anwendung einer Kältemischung umkrystallisiert und nach dem Absaugen sofort im Exsiccator getrocknet. — Die Ausbeute aus 8 g Bromkörper beträgt dann aber nur 1,4 g, weil erhebliche Mengen in den Mutterlaugen bleiben. — Sie lassen sich aber daraus größtenteils abscheiden durch Überführung in die Acetylverbindung, von der noch 2,4 g erhalten werden, so daß die Gesamtausbeute etwa 50% der Theorie entspricht.

Physiologische Eigenschaften: Weder durch Hefenauszug noch durch Emulsin spaltbar.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmilzt bei 121 – 122° (korr. 122 – 123°) zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt. — Es löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, viel schwerer in Essigäther und so gut wie gar nicht in Chloroform und Petroläther. Es reduziert die Fehlingsche Lösung nicht, wird aber bereits durch kurzes Erwärmen mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure gespalten. — Die Flüssigkeit reduziert dann 60–70% der Menge Fehlingscher Lösung, die von der gleichen Menge Glucose verbraucht werden wird. — Das Drehungsvermögen beträgt in wässriger Lösung:

$$[\alpha]_D^{27} = \frac{-4,70 \cdot 1,9465}{1 \cdot 1,022 \cdot 0,1852} = -48,38^\circ.$$

Derivate: Triacetylverbindung des 2-Desoxy-methyl-glucosid $C_{13}H_{20}O_8$. Mol.-Gewicht 304, 23. — Entsteht bei der Acetylierung des Desoxymethylglucosidsirups mit Essigsäure.

¹⁾ Emil Fischer, Max Bergmann u. Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 545 [1920].

anhydrid und Pyridin bei Zimmertemperatur. Nach 6—10stündigem Stehen wird die schwach gelb gefärbte Lösung in die dreifache Menge Eiswasser gegossen. Das ölig ausfallende Acetat erstarrt bald. — Seine Menge beträgt etwa 60—65% der Theorie, berechnet auf den angewandten Bromkörper. — Erweicht bei 91°, schmilzt bei 96—97° ohne Zersetzung und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Eine im Reagensglas erhitzte Probe destilliert größtenteils unter geringer Dunkelfärbung; das Destillat erstarrt aber nur zum Teil wieder krystallinisch. — Das Acetat löst sich in Methyl- und Äthylalkohol in der Kälte ziemlich reichlich, in der Wärme leicht. Auch in warmem Petroläther löst es sich gut. Besonders leicht lösen Aceton, Benzol, Essigäther und Chloroform, dagegen löst warmes Wasser nur sehr wenig. — Gut ausgebildete Krystalle werden durch freiwilliges Verdunsten der Chloroform- oder Acetonlösung erhalten. — Die Krystalle sind rhombisch-bisphenoidisch; $a : b : c = 0,4701 : 1 : 0,5636$. — Das Drehungsvermögen in Acetyltetrachloridlösung beträgt:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{-4,82 \cdot 2,4672}{1 \cdot 1,544 \cdot 0,2554} = -30,16^\circ.$$

γ -Methyl-glucosid.

Mol.-Gewicht: 194,15.

Zusammensetzung: $C_7H_{14}O_6$.

Konstitution: Durch die Elementaranalyse und durch die Bestimmung des Methyls nach Zeisel konnte der Nachweis erbracht werden, daß es sich um eine neue Verbindung der Glucose mit Methylalkohol nach der empirischen Zusammensetzung $C_7H_{14}O_6$ handelt.

Nach dem Verhalten gegen Emulsin, Hefenenzyme und verdünnte Säuren ist die Substanz sicherlich verschieden von den beiden krystallisierten Methylglucosiden. Andererseits beweist ihre Entstehung und ihre leichte Zurückverwandlung in Glucose und Methylalkohol, daß sie ein richtiges Glucosid ist. — Emil Fischer¹⁾ nennt sie vorläufig γ -Methylglucosid und bemerkt, daß die Buchstaben α , β , γ in diesem Falle nichts über die Struktur der Verbindungen aussagen sollen, sondern nur die alte Form der Bezeichnung für Isomere sind.

Das γ -Methyl-glucosid ist ein zähflüssiger Sirup, der bisher allen Krystallisationsversuchen, widerstanden hat. Seine Einheitlichkeit ist also zweifelhaft. Aus theoretischen Gründen ist es wahrscheinlich, daß es später als ein Gemisch von Isomeren erkannt wird (wahrscheinlich Stereoisomeren).

Charakteristisch ist seine außerordentlich leichte Hydrolysierbarkeit durch Säuren, worin es sogar den Rohrzucker übertrifft. Gegen warmes Wasser, Alkali und Fehlingsche Lösung zeigt es eine ähnliche Beständigkeit wie α - und β -Methylglucosid. Emil Fischer¹⁾ hält es für wahrscheinlich, daß es auch eine ähnliche Struktur hat, nur mit dem Unterschied, daß der Oxydring nicht in der γ -Stellung geschlossen ist. Ob dafür die α , β , δ - oder gar ϵ -Stellung anzunehmen ist, bleibt vorläufig ungewiß. Es muß nur betont werden, daß das Vorhandensein eines solchen Oxydringes stets die Möglichkeit der Existenz von zwei Stereoisomeren bedingt, und daß so aus diesem Grunde anzunehmen ist, das Produkt als ein Gemisch von zwei Stereoisomeren zu betrachten.

Darstellung²⁾: 20 g krystallisierte trockene α -Glucose, die sehr sorgfältig gepulvert und durch ein feines Sieb getrieben ist, werden mit 400 g trockenem Methylalkohol, der 1% Chlorwasserstoff enthält, auf der Maschine bei Zimmertemperatur geschüttelt. Ist das Pulver sehr fein, so geht es im Laufe von 2½ Stunden fast vollständig in Lösung. Nach 15 Stunden wird die klare farblose Flüssigkeit mit einem mäßigen Überschuß von Silbercarbonat geschüttelt, bis alle Salzsäure entfernt ist und das Filtrat an der Wasserstrahlpumpe aus einem Bade, dessen Temperatur 40° nicht übersteigt, eingedampft. Hierbei färbt sich die Lösung und scheidet eine ganz geringe Menge Silber aus. — Die ziemlich konzentrierte Flüssigkeit wird zum Schluß in eine Standflasche übergeführt und hier in der gleichen Weise bis zum Sirup eingedampft. Dieses Rohprodukt reduziert Fehlingsche Lösung noch ziemlich stark. Zur Isolierung des γ -Methylglucosids dient die Extraktion mit Essigäther. Zu dem Zweck wird der Sirup fünfmal mit je 200 ccm ganz neutralem Essigäther jedesmal 20—25 Minuten geschüttelt. Die vereinigten Essigätherauszüge werden filtriert, in derselben Weise an der Wasserstrahlpumpe aus einem Bade von nicht mehr als 40° eingengt und der jetzt zurückbleibende Sirup von neuem mit Essigäther ausgelaugt. — Dabei bleibt wiederum eine kleine Menge eines Sirups zurück, der ziem-

¹⁾ Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1982 [1914].

²⁾ Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1987 [1914].

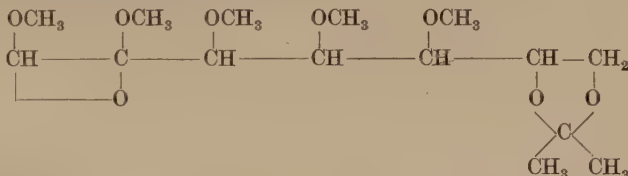
lich stark reduziert. Beim abermaligen Verdampfen der Essigätherauszüge unter vermindertem Druck erhält man einen fast farblosen, dicken Sirup, der Fehlingsche Lösung kaum noch reduziert und der nun zur völligen Reinigung im Hochvakuum destilliert wird. Man füllt ihn zu dem Zwecke gelöst in wenig Methylalkohol in ein passendes Destillationsgefäß über, verdunstet den Methylalkohol zuerst an der Wasserstrahlpumpe, später im Hochvakuum und erhitzt dann das Destillationsgefäß im Ölbad. Unter 0,2 mm Druck geht das γ -Methyl-glucosid bei einer Badtemperatur von 200—215° als Sirup über, der farblos ist oder höchstens einen ganz schwachen Stich ins Gelbe besitzt. Die Ausbeute beträgt 6,4 g oder ungefähr 30% der Theorie.

Das γ -Methylglucosid ist bei gewöhnlicher Temperatur so zähe, daß es nicht mehr fließt. Beim Erwärmen wird es dünnflüssiger. Es löst sich sehr leicht in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich schwer in kaltem, etwas leichter in heißem Essigäther, sehr schwer in Äther und so gut wie gar nicht in Petroläther. Es schmeckt schwach süß und hinterher etwas bitter. — $[\alpha]_D^{18}$ in wässriger Lösung = $-1,47^\circ$. — Die Hydrolyse mit $1/10$ n-Salzsäure verläuft bei 17—18° ungefähr doppelt so rasch wie beim Rohrzucker. — Bei α - und β -Methylglucosid ist unter denselben Bedingungen keine Hydrolyse nachweisbar. — Emulsin und Hefenauszug sind ohne Einwirkung.

Derivate: **Tetramethyl- γ -methylglucosid** ¹⁾ $C_{11}H_{22}O_6$. — Aus γ -Methylglucosid bei viermaliger Behandlung mit Methyljodid und Silberoxyd, die beiden ersten Male in Methylalkohol. — Farblose, bewegliche Flüssigkeit, Siedepunkt bei 0,25 mm 106°. — Leicht löslich in Wasser, organischen Lösungsmitteln. — Spez. Gewicht $D^{15}_4 = 1,1064$, das Brechungsvermögen $n_D = 1,4458$; $[\alpha]_D^{20} = -14,6^\circ$ ($c = 2,4995$ in Wasser); $[\alpha]_D^{20} = -3,0$ bis $-11,8^\circ$ ($c = 2,4985$ in Alkohol); $[\alpha]_D^{20} = -5,5$ bis $-7,6^\circ$ ($c = 2,6215$ in Aceton); $[\alpha]_D^{20} = -4,3^\circ$ ($c = 2,6665$ in Benzol). — Die Änderungen des Drehungsvermögens sind auf Oxydation oder auf Reaktion mit dem Lösungsmittel zurückzuführen. — Reduziert kalte alkalische Permanganatlösung. — Die schnell verlaufende Hydrolyse mit $1/10$ n-Salzsäure führt zu Tetramethyl- γ -glucose.

Trimethyloxy- γ -methylglucosidmonoaceton.¹⁾

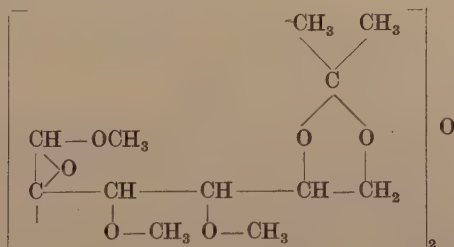
$C_{13}H_{24}O_7$. Konstitution mit Vorbehalt:



Entsteht bei der Einwirkung von Methyljodid und Silberoxyd auf eine Lösung von γ -Methylglucosid in Aceton. — Das Destillat liefert als erste Fraktion das gewünschte Produkt. Farblose Flüssigkeit; Siedepunkt bei 0,025 mm 105—106°; spez. Gewicht $D^{15}_4 = 1,1133$; Brechungsexponent $n_D = 1,4493$. — Es läßt sich durch Fraktionieren in zwei Teile zerlegen, die sich durch die Drehung unterscheiden. Fraktion I: $[\alpha]_D = -3,4^\circ$ bei $c = 2,5$ in Methylalkohol; Fraktion II: $[\alpha]_D = +7,6^\circ$ bei $c = 2,5$ in Aceton; ist in methylalkoholischer Lösung inaktiv. — Gibt bei der Hydrolyse mit $1/10$ n-Salzsäure zunächst durch Acetonabspaltung Trimethoxy- γ -methylglucosid $C_{10}H_{20}O_7$.

Anhydrobis-(dimethyloxy- γ -methylglucosidmonoaceton).¹⁾

$C_{24}H_{42}O_{13}$. Konstitution mit Vorbehalt:



¹⁾ James Colquhoun Irvine, Alexander Walker Fyfe u. Thomas Percival Hogg, Journ. Chem. Soc. **107**, 524—541 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 267.

Wird erhalten als zweite Fraktion bei der Destillation des Produktes der Methylierung von γ -Methylglucosid mit Jodmethyl und Silberoxyd in Gegenwart von Aceton. — Zäher Sirup, Siedepunkt bei 1,4 mm Druck 200°. — Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten; der Brechungsindex ist $n_D = 1,4587$.

α -Äthyl-d-glucosid (Bd. II, S. 590; Bd. VIII, S. 296).

Darstellung: ¹⁾ Man läßt ein Gemisch aus 500 g Glucose, 1947 g 95 proz. Alkohol, 3000 cem Maceration von getrockneter untergäriger Bierhefe und Wasser ad 10 l bei gewöhnlicher Temperatur stehen. — Die Verarbeitung der Reaktionsflüssigkeit erfolgt, sobald die Drehung von etwa $+5^\circ 18'$ auf $+8'$ gestiegen ist. — Als Krystallisationsmittel des alkoholischen Extraktes dient wasserfreier Essigäther. — Die Reinigung erfolgt durch Umkrystallisieren aus Aceton. — Ausbeute etwa 50 g.

β -Äthyl-d-glucosid (Bd. II, S. 591; Bd. VIII, S. 297).

Darstellung: Biochemische Methode²⁾. In eine 5-l-Flasche gibt man 450 g gereinigte Glucose des Handels, 3 l 90 proz. Alkohol und 15 g Emulsin, bringt das Gefäß in einen 30° warmen Raum und schüttelt täglich um. Nach Ablauf eines Monats unterbricht man die sich jetzt sehr verlangsamen Reaktion, gießt die Flüssigkeit ab, filtriert, destilliert den Alkohol ab, nimmt den Rückstand in 5 l Wasser und vergärt die in der Lösung enthaltene überschüssige Glucose durch frische Bierhefe. Sobald die Flüssigkeit (nach etwa 16 Tagen) Fehlingsche Lösung nicht mehr reduziert, neutralisiert man sie durch CaCO_3 , filtriert, erhitzt das Filtrat zur Zerstörung der Enzyme auf dem Wasserbade und konzentriert es unter vermindertem Druck. Den zurückbleibenden hellgelben Extrakt (etwa 370 g) kocht man sofort 20 Minuten lang mit 700 cem Aceton aus, läßt die Flüssigkeit 1 Tag absetzen, filtriert sie in ein trockenes Gefäß und mischt das Filtrat mit einem Krystall β -Äthylglucosid. Den Rückstand kocht man nochmals mit 700 cem Aceton aus und verfährt weiter wie oben. — Nach etwa einem Monat filtriert man die abgeschiedenen Krystalle von β -Äthylglucosid rasch ab, wäscht sie mit etwas kaltem Aceton und bringt sie sogleich zum Trocknen ins Vakuum. — Die erste Auskochung liefert etwa 100 g reines Äthylglucosid $[\alpha]_D = -36^\circ 5$ (0,460 g gelöst in 20 cem).

Zur technischen Darstellung von β -Äthylglucosid bringt man in je eine 15-l-Flasche 4,5 kg Glucose, 50 g Emulsin und 10 l 90 proz. Alkohol, stellt die Flaschen in einen 30° warmen Raum, schüttelt täglich um, preßt nach einem Monat die Flüssigkeit ab, ersetzt dieselbe durch 10 l 90 proz. Alkohol und wiederholt dies nach einem weiteren Monat. Man kann auf diese Weise jeden Monat pro Flasche mindestens 1 kg β -Äthylglucosid erhalten. — Die 50 g Emulsin reichen für die drimalige Behandlung der Glucose mit Alkohol aus, denn das Emulsin verliert selbst bei mehrmonatiger Berührung mit 90 proz. Alkohol nur wenig an Wirksamkeit.

Cetyl-d-glucosid (Bd. VIII, S. 299).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln aus Chloroform, Schmelzpunkt etwa 150° nach dem Erweichen bei 78°³⁾.

Derivate: Tetrabenzoylcetyl-d-glucosid $\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{O}_{10} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO})_4$, aus dem Glucosid und Benzoylchlorid bei kurzem Erhitzen mit Pyridin, Nadeln aus Pyridin + Alkohol, Schmelzpunkt 65°, leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, wenig löslich in Alkohol; $[\alpha]_D = +15,4^\circ$ (0,2380 g in 20 cem Lösung in Chloroform)³⁾.

Myricyl-d-glucosid.³⁾

Mol.-Gewicht: 600,76.

Zusammensetzung: $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{O}_8 = \text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$.

Darstellung: Aus je 5 g Myricylalkohol und Acetobromglucose in Äther bei 8stündigem Schütteln mit 5 g Ag_2O ; das Produkt wird zur Abscheidung des Myricylalkohols in Benzol + Alkohol gelöst und dann 1 Minute mit alkoholischer KOH erhitzt³⁾.

¹⁾ A. Aubry, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] 10, 202—207 [1914]; Chem. Centralbl. 1915, I, 678.

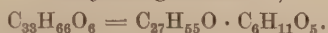
²⁾ J. Coirre, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] 8, 553—559 [1913]; Chem. Centralbl. 1914, I, 386.

³⁾ Arthur Henry Salway, Journ. Chem. Soc. London 1903, 1022—1029 [1913]; Chem. Centralbl. 1913, II, 964—965.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Tafeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 99°, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Chloroform, Äther, leicht löslich in Pyridin, heißem Alkohol.

Derivate: Tetraacetylmyricyl-d-glucosid $C_{44}H_{80}O_{10} = C_{30}H_{61}O \cdot (C_6H_7O_5(C_2H_3O)_4)$. Aus dem Glucosid beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Blättchen aus Essigester + Alkohol, Schmelzpunkt 78—79°, leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, wenig löslich in kaltem Alkohol; $[\alpha]_D = -10,8^\circ$ (0,1542 g in 20 ccm Lösung in Chloroform)¹⁾.

Ceryl-d-glucosid.¹⁾



Darstellung: Aus je 5 g Cerylalkohol und Acetobromglucose in Äther bei 8stündigem Schütteln mit 5 g Ag_2O ; das Produkt wird zur Abscheidung des Cerylalkohols in Benzol + Alkohol gelöst und dann 1 Minute mit alkohol. KOH erhitzt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hexagonale Tafeln aus Methylalkohol, Schmelzpunkt 94° oder Blättchen aus Chloroform.

Derivate: Tetraacetylceryl-d-glucosid $C_{41}H_{74}O_{10} = C_{27}H_{55}O \cdot C_6H_7O_5(C_2H_3O)_4$. Farblose Blättchen aus Alkohol und Essigester, Schmelzpunkt 85—87°; $[\alpha]_D = -14,1^\circ$ (0,2010 g in 20 ccm Lösung in Chloroform¹⁾).

Cholesterin-d-glucosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 548,62.



Darstellung: Aus je 5 g Cholesterin und Acetobromglucose in Äther bei 8stündigem Schütteln mit Ag_2O ; die Acetylgruppen werden schnell durch alkoholische KOH abgespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln aus verdünntem Pyridin, Schmelzpunkt 285° nach dem Erweichen bei etwa 270°, sehr wenig löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, leicht löslich in Pyridin, heißem Amylalkohol.

Derivate: Tetraacetylcholesterin-d-glucosid $C_{41}H_{64}O_{10} = C_{27}H_{45}O \cdot C_6H_7O_5(C_2H_3O)_4$, aus dem Glucosid beim Erhitzen mit Acetanhydrid in 1/2 Stunde, Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 159—160°; $[\alpha]_D = -23,8^\circ$ (0,1822 g in 20 ccm Lösung in Chloroform¹⁾).

Sitosterin-d-glucosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 548,62.



Aus 15 g Sitosterin und 15 g Acetobromglucose in Äther bei 8stündigem Schütteln mit Ag_2O ; die Acetylgruppen spaltet man durch Digerieren der Lösung des Produktes in heißem Alkohol mit KOH in 1 Minute ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln aus Pyridin + Alkohol, Schmelzpunkt 295—300° nach dem Erweichen bei etwa 270°, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, leicht löslich in Pyridin; zeigt die Reaktionen der Phytosteroline; bei der Hydrolyse mit wässriger, amylalkoholischer HCl entstehen Sitosterin und Glucose.

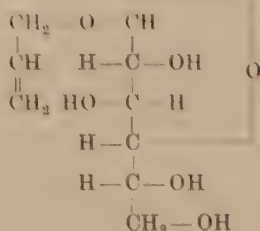
Derivate: Tetraacetylsitosterin-d-glucosid $C_{41}H_{61}O_{10} = C_{27}H_{45}O \cdot C_6H_7O_5(C_2H_3O)_4$, aus dem Glucosid und Acetanhydrid beim Erhitzen in 30 Minuten, farblose Blättchen aus Alkohol, Schmelzpunkt 166—167°, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, heißem Alkohol; $[\alpha]_D = -22,9^\circ$ (0,5694 g in 20 ccm Lösung in Chloroform).

Tetrabenzoylsitosterin-d-glucosid $C_{61}H_{72}O_{10} = C_{27}H_{45}O \cdot C_6H_7O_5(CO \cdot C_6H_5)_4$, aus dem Glucosid in Pyridin beim Erhitzen mit Benzoylchlorid in etwa einer Minute, farblose Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 198°, leicht löslich in Chloroform, Essigester, Benzol, wenig löslich in Alkohol; $[\alpha]_D = +18,3^\circ$ (0,4733 g in 20 ccm Lösung in Chloroform).

¹⁾ Arthur Henry Salway, Journ. Chem. Soc. London **103**, 1022—1029 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 964—965.

Phytosteringlucosid.

Vorkommen¹⁾: Im wässrigen Anteil des ätherischen Harzextraktes von *Matricaria Chamomilla*; fast farbloses Krystallpulver aus verdünntem Pyridin, Schmelzpunkt ca. 285°.

 β -Allylglucosid (Bd. VIII, S. 300).

Darstellung²⁾: 10 g Allylglucosidtetraacetat werden mit 500 cem Wasser und 45 g gepulvertem krystallisiertem Bariumhydroxyd bei Zimmertemperatur mehrere Stunden bis zur Lösung geschüttelt und dann 20 Stunden aufbewahrt. Nachdem der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt ist, wird das Filtrat im Vakuum verdampft und der Rückstand mit 50 cem Alkohol ausgezogen. Beim Verdampfen des Alkohols bleibt ein Sirup, der nach einiger Zeit krystallisiert. Er wird aus heißem Aceton (10 cem) unkristallisiert. Ausbeute 4,4 g oder 77% der Theorie.

Physiologische Eigenschaften: Eine Lösung von 1 Teil Allylglucosid in 20 Teilen Wasser mit 0,15 Teilen Emulsin gibt nach 24 Stunden bei 36° 94% des Zuckers³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Fischers Präparat begann bei 98° zu sintern und schmolz bei 102—103° zu einer farblosen Flüssigkeit²⁾, während Bourquelot und Bridel³⁾ 96° angaben. Das Glucosid besitzt $[\alpha]_D^{25} = -40,25^\circ$ in Wasser ($\alpha = -4,06^\circ$, Gesamtgewicht 3,3573 g, Einwage 0,1671 g, spez. Gewicht der Lösung 1,0134, 2-dm-Rohr). Das Glucosid ist etwas hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, sowie in heißem Aceton, erheblich schwerer in heißem Essigäther und fast gar nicht in Äther und Benzol. Fehlingsche Lösung reduziert es nicht. Addiert Brom sofort.

Derivate: Tetraacetylallylglucosid²⁾. 75 g Acetobromglucose werden mit 225 g Allylalkohol übergossen und unter Umschütteln und Eiskühlung 50 g trockenes Silbercarbonat in verschiedenen Portionen zugegeben. Wenn die anfangs sehr lebhafte Kohlensäureentwicklung nachgelassen hat, wird bei Zimmertemperatur noch 1—2 Stunden auf der Maschine geschüttelt, um das Brom vollständig abzuspalten. Dann wird von den Silberverbindungen abgesaugt, der überschüssige Allylalkohol unter vermindertem Druck abdestilliert, der krystallisierte Rückstand in etwa 100 cem heißem Äthylalkohol gelöst, mit Tierkohle ausgekocht und filtriert. Nach Zugabe von zwei- bis dreifacher Menge Wasser scheidet sich die Verbindung in feinen Nadeln aus. Ausbeute 63% der Theorie. Das Tetraacetat schmilzt nach kurzem Sintern bei 89—90° zu einer klaren farblosen Flüssigkeit. Es löst sich leicht in Aceton, Essigester, Chloroform, Eisessig, Methylalkohol, Äther, Benzol und warmem Äthylalkohol. Von heißem Wasser wird es schwer und von heißem Petroläther sehr schwer gelöst. Von Ozon wird es in essigsaurer Lösung rasch angegriffen. Das Ozonid konnte bisher nicht gefaßt werden.

 β -Bromallyl-d-glucosid.²⁾

Mol.-Gewicht: 299,09.

Zusammensetzung: $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$.

Darstellung: 5 g feingepulvertes Tetraacetyl-dibromallylglucosid werden mit 300 cem Wasser und 30 g krystallisiertem Bariumhydroxyd bei Zimmertemperatur auf der Maschine bis zur Lösung geschüttelt und noch 1—2 Tage aufbewahrt. Der überschüssige Baryt wird dann durch Kohlensäure gefällt und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt. Durch wie-

¹⁾ Frederik Belding Power u. Henry Browning jun., Journ. Chem. Soc. London **105**, 2280—2291 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1365.

²⁾ Emil Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 3—8 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 202.

³⁾ Bourquelot u. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **155**, 437; Chem. Centralbl. **1912**, II, 1458.

derholtes Auskochen des farblosen Rückstandes mit Essigester kann man das Glucosid von den Bariumsalzen trennen und erhält es beim starken Einengen der Lösungen in farblosen, gut ausgebildeten Prismen. Ausbeute 79% der Theorie.

Physiologische Eigenschaften: Von Emulsin wird es sehr leicht hydrolysiert.

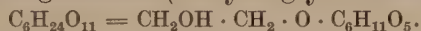
Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Glucosid schmilzt bei 127—128° (korr.) zu einer klaren farblosen Flüssigkeit. $[\alpha]_D^{17} = -49,72^\circ$ (in Wasser; Gesamtgewicht 2,3142 g Einwaage 0,1195 g, spez. Gewicht der Lösung 1,0204, 1-dm-Rohr). Es ist leicht löslich in Wasser Methylalkohol. Alkohol, heißem Aceton, Essigäther, Eisessig, schwer in Äther, kaum in Chloroform, Benzol und Petroläther. Reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

Dibromallyl-d-glucosid.¹⁾

Derivate: Dibromallyl-tetraacetyl-d-glucosid $C_3H_5Br_2 \cdot O \cdot C_6H_7O_5(CO \cdot CCH_3)_4$. Zu einer Lösung von 10 g Allylglucosidtetraacetat in 30 ccm Chloroform gibt man langsam unter Umschütteln und Kühlen in Eis etwa 5 g Brom. Die rote Flüssigkeit wird nach kurzem Aufbewahren bei Zimmertemperatur unter vermindertem Druck aus einem Bad von 30—35° verdampft, wobei schon Krystallisation erfolgen kann. Der Rückstand wird mit Petroläther verrieben und entweder aus viel heißem Ligroin oder aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 88% der Theorie.

Farblose, makroskopisch gut ausgebildete, meist 6seitige Prismen. Es schmilzt bei 91 bis 93° zu einer farblosen, langsam klar werdenden Flüssigkeit. Es ist leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform. Methylalkohol, Eisessig, Pyridin, warmem Äther, Benzol, Alkohol, etwas schwerer in heißem Tetrachlorkohlenstoff und nur sehr schwer in heißem Petroläther und heißem Wasser. $[\alpha]_D^{18} = -10,54^\circ$ (in trockenem Methylalkohol).

α -Glykol-mono-d-glucosid (Äthylenglykol- α -d-monoglucosid).



Bildung: Aus Glykol, Glucose und α -Glucosidase. Die α -Glucosidbildung kommt zum Stillstand bei einem Glykolgehalt von 70% der Flüssigkeit. Eine geringe Bildung erfolgt auch noch bei einem Glykolgehalt von 70, 80 und 90%. Die Zerstörung des Enzyms erfolgt nicht sofort²⁾. —

Darstellung: Man löst 75 g Glucose in 150 ccm Wasser, versetzt die erkaltete Lösung mit 375 g Glykol und 180 ccm einer 10proz. wässrigen Maceration von untergäriger, an der Luft getrockneter Bierhefe, füllt auf 750 ccm auf und läßt die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach 93 Tagen ist die Drehung von $+11^\circ$ auf $+27^\circ$ gestiegen. Bei der Aufarbeitung wurde 7,50 g rohes Glucosid erhalten, welches durch Krystallisation aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Essigester gereinigt wurde³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, hygroskopische Nadeln von schwach süßlichem Geschmack, leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther und Essigester, $[\alpha]_D^{18} = +135^\circ 48'$ (0,7750 des bei 110° getrockneten Produktes, gelöst in 25 ccm Wasser). Reduziert Fehlingsche Lösung nicht, wird durch verdünnte siedende H_2SO_4 und durch α -Glucosidase leicht hydrolysiert³⁾.

Glykol- β -d-glucosid (Äthylenglykol- β -d-monoglucosid)

(Bd. II, S. 592; Bd. VIII, S. 300).

Bildung: Biochemische Synthese⁴⁾.

Darstellung: Analog wie das α -Glucosid, nur statt Unterhefeextrakt mit Emulsin⁵⁾.

¹⁾ Emil Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 3—8 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 202.

²⁾ Em. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **157**, 1024—1027 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 149; Journ. de Pharm. et de Chim. **8**, 489—498 u. 547—553 [1913].

³⁾ Em. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **158**, 1219—1222 [1914]; Journ. de Pharm. et de Chim. [9] **9**, 514—519 [1914]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 37. — Em. Bourquelot, Ann. Chim. [7] **4**, 310—379 [1915]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 98.

⁴⁾ Em. Bourquelot, M. Bridel u. A. Aubry, Journ. de Pharm. et de Chim. **11**, 201—204 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 408; **1916**, II, 734.

⁵⁾ Em. Bourquelot, Ann. Chim. [9] **4**, 310—379 [1915]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 98. — Em. Bourquelot u. M. Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **9**, 383—388 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 2003.

wasserfreier Glucose in 150 cem Wasser und 248 g Propylenglykol, 195 g einer wässrigen Maceration von untergäriger Bierhefe und Wasser ad 668 cem bewirkte in 127 Tagen (indem nach 72 Tagen wieder etwas Enzym zugesetzt wurde) die α -Glucosidase die Erhöhung des Drehungsvermögens um mindestens $8^{\circ} 18'$. Das Reaktionsgemisch war nicht krystallinisch zu erhalten, es scheint ein Gemisch zweier Glucosiden zu sein; das eine besitzt $[\alpha]_D = +139^{\circ} 7'$, das andere $[\alpha]_D = +134^{\circ} 7'$.

α -Glycerin-d-glucosid (Bd. II, S. 592).

Bildung: Glucose und Glycerin geben unter dem Einfluß von getrockneter Unterhefe ein nicht trennbares Gemisch aus 2 Glucosiden¹⁾.

Das Gleichgewicht der Glucosidbildung aus α -Glucosidase, Glycerin und Glucose tritt um so später ein, je höher der Glyceringehalt der Flüssigkeit ist. Die Menge gebundener Glucose in dem Augenblick des erreichten Gleichgewichts steigt in dem Maße, als der Glyceringehalt der Flüssigkeit zunimmt. Bei 90 proz. Glyceringehalt war das Gleichgewicht nach 130 Stunden erreicht, zugleich sind 80,30% Glucose gebunden worden. Glycerin zerstört das Enzym nicht²⁾.

β -Glycerin-d-Glucosid; Glycerin- β -monoglucosid³⁾ (Bd. VIII, S. 301).

Bildung⁴⁾: Die früher beschriebene Bildung von Glyceringlucosid durch Emulsin erwies sich als typische reversible katalytische Reaktion, welche gegen die Annahme einer besonderen synthetischen Enzymtätigkeit sprach. Die Geschwindigkeit der Synthese ist maximal in einer Lösung von 18 Teilen Glucose, 12 Teilen Wasser, 40 Teilen Glycerin und 3 Teilen Emulsin bei $45-47^{\circ}$. Es zeigte sich, daß sowohl im synthetischen wie im hydrolytischen Versuche derselbe Gleichgewichtszustand erreicht wird; beide Reaktionen besitzen die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit. Soweit Wasser und Glycerin in Betracht kommen, folgt die Synthese dem Massenwirkungsgesetz ($\text{Glucose} + \text{Glycerin} = K [\text{Glucosid} \times W]$). Unterschiede in der Glucosekonzentration bedingten Verschiebungen des Reaktionsgleichgewichtes, die in linearer Proportion zur Glucosekonzentration standen. Die Menge des Emulsins hat keinen Einfluß auf den schließlichen Gleichgewichtszustand; eine Abhängigkeit zeigt sich insofern, als die Aktivität des Fermentes proportional der Größe der Adsorption zwischen Substrat und Ferment erscheint. Resultate, nach denen mit großen Fermentmengen ein anderer Gleichgewichtszustand erzielt wurde als mit kleineren Quantitäten, wurden durch Zerstörung oder Paralyse des Enzyms durch Reaktionsprodukte vorgetäuscht. — Das durch Emulsin gebildete Glyceringlucosid ist die linksdrehende β -Form, $[\alpha]_D = -38^{\circ}$. Das unter der Einwirkung von konzentrierter HCl gebildete Glyceringlucosid ist eine Mischung aus 75,3% der α -Form mit $[\alpha]_D = +91^{\circ} 2'$, und 24,7% der β -Form.

Physiologische Eigenschaften: Wird von Emulsin gespalten.

Eigenschaften: Unregelmäßig sphärisch, aus länglichen Prismen bestehende Gebilde. — Sehr gut löslich in Alkohol. Schmeckt zuerst etwas süß, dann etwas bitter. Schmelzpunkt $130-135^{\circ}$. Reduziert kaum Fehlingsche Lösung. $[\alpha]_D = -28,16^{\circ}$ ($p = 0,4528$). — Wird von verdünnter Schwefelsäure gespalten.

Glucosido- α -oxyisobuttersäure.

Näheres siehe bei der Synthese des Linamarins.

Physiologische Eigenschaften⁵⁾: Die Derivate der Glucosido- α -oxyisobuttersäure sind gegen Emulsin auffallend resistent, die Salze zeigen kaum eine Spaltung und auch bei Ester, Amid und Nitril geht die Hydrolyse sehr langsam von statten. Offenbar hängt das zusammen mit der Bindung des Zuckerrestes an das tertiäre Kohlenstoffatom.

¹⁾ Em. Bourquelot, M. Bridel u. A. Aubry, Compt. rend. **161** [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 894.

²⁾ E. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **157**, 1024—1027; Chem. Centralbl. **1914**, I, 149; Journ. de Pharm. et de Chim. **8**, 489—498, 547—553 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 149.

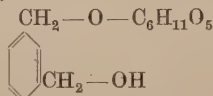
³⁾ Em. Bourquelot, M. Bridel u. A. Aubry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **164**, 831 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 154.

⁴⁾ W. M. Bayliss, Journ. of Physiol. **46**, 236—266 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 974—975.

⁵⁾ Emil Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **107**, 176—202 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 86.

β -Monoglucosid des m-Xylylenglykols.¹⁾

Mol.-Gewicht. 300,23.

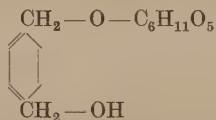
Zusammensetzung: $C_{14}H_{20}O_7$.

Darstellung: Man läßt 2 g Emulsin 30 Tage lang auf ein Gemisch von 48 g m-Xylylenglykol, 32 g Wasser, 10 g Glucose und Aceton ad 200 ccm bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, entfernt das überschüssige Glykol durch Äther, die überschüssige Glucose durch Bierhefe und entzieht der Masse das gebildete Glucosid mit Essigäther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwach bitter schmeckende, 1 Mol. Krystallwasser enthaltende Nadeln, Schmelzpunkt 85—95 (Capillare); wird bei 100° wasserfrei. $[\alpha]_D$ des wasserfreien Produktes = $-46^\circ 86'$ (0,196 g gelöst in 11,25 ccm Wasser); leicht löslich in Wasser, ziemlich wenig löslich in Essigäther. Wird durch siedende verdünnte Säuren und durch Emulsin gespalten.

 β -Monoglucosid des p-Xylylenglykols.¹⁾

Mol.-Gewicht: 300,23.

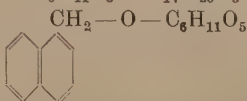
Zusammensetzung: $C_{14}H_{20}O_7$.

Darstellung: Wie die m-Verbindung aus m-Xylylenglykol.

Eigenschaften: Bildet schwach bitter schmeckende, wasserfreie, prismatische Blättchen. Schmelzpunkt 157—158° (Capillare, nicht korrigiert); Schmelzpunkt 159—160° (Maquenne-Block). $[\alpha]_D = -50^\circ 47'$ (0,260 g gelöst in 11,25 ccm Wasser); reduziert Fehlingsche Lösung nicht; wird durch siedende verdünnte Schwefelsäure und Emulsin hydrolysiert.

 α -Naphthylcarbinol- β -glucosid.²⁾

Mol.-Gewicht: 320,25.

Zusammensetzung: $C_{11}H_9 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 = C_{17}H_{20}O_6$.

Darstellung: 2 g Glucose werden in 100 ccm Aceton von 80 Gew.-Proz. gelöst und 40 g α -Naphthylcarbinol in dessen Lösung zu 100 ccm gelöst. Nach Abtrennung einer bei 24 stündigem Stehen abgeschiedenen wässerigen Schicht wird mit 0,3 g Emulsin versetzt und 5 Jahre stehen gelassen. — Drehungsabnahme $1^\circ 32'$ im 2-dm-Rohr. Dem nach dem Abfiltrieren des Acetons verbliebenen Rückstand werden Glucose und Glucosid mit warmem Wasser entzogen, die Glucose durch Vergärung mit Oberhefe entfernt und das Filtrat eingengt.

Physiologische Eigenschaften: Wird bei 30° durch Emulsin zu 98% hydrolysiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus Wasser von bitterem Geschmack. Schmelzpunkt 156—157° (korr.). — Wenig löslich in kaltem Wasser, löslicher in warmem. $[\alpha]_D = -71,02^\circ$ ($p = 0,0176$). — Reduziert Fehlingsche Lösung erst nach dem Kochen mit 3 proz. Schwefelsäure.

¹⁾ Em. Bourquelot u. Al. Ludwig, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **159**, 213—215 [1914]. — Em. Bourquelot, Ann. de Chim. [9] **4**, 310—379 [1915]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 98.

²⁾ Em. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **168**, 323 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 94.

α - und β -Phenol-d-glucosid (Bd. II, S. 593).¹⁾²⁾

Darstellung: Erwärmt man 50 g Acetobromglucose, 160 g trockenes Phenol und 19 g trockenes Chinolin (etwa 12 Mol.), so entsteht zunächst eine schwach gelbe, klare Flüssigkeit, die sich auf dem Wasserbade allmählich stark rotbraun färbt. Nach 1½ Stunden ist das Brom völlig ionisiert und die Reaktion beendet. Man schüttelt nun die abgekühlte Masse mit Äther und 500 ccm n-Schwefelsäure zur Entfernung des Chinolins, hebt die Ätherschicht ab, wäscht nochmals mit Säure und dann mehrmals mit Wasser. Schließlich wird der Äther an der Wasserstrahlpumpe verjagt und dann im Hochvakuum (0,2—0,3 mm) der allergrößte Teil des überschüssigen Phenols aus einem Bad von 100—105° abdestilliert. Der Rückstand ist in der Kälte eine zähflüssige, klare, rotbraune Masse. Sie wird in 60 ccm heißem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen entsteht ein dicker Krystallbrei, der nach zweistündigem Stehen in einer Kältemischung scharf abgesaugt und mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen wird. Ausbeute etwa 32 g. Die Mutterlauge gibt beim Versetzen mit Wasser in reichlicher Menge ein Öl, dessen Untersuchung noch nicht beendet ist.

Das Präparat ist ein Gemisch von zwei isomeren Tetraacetyl-phenolglucosiden. Infolgedessen ist der Schmelzpunkt ungenau und aus dem spezifischen Drehungsvermögen, das in 10proz. Benzollösung bei verschiedenen Präparaten zwischen +47° und +58° schwankte, ergibt sich, daß das Gemisch ungefähr aus 6 Teilen Tetraacetyl- β -phenolglucosid und 4 Teilen der isomeren α -Verbindung besteht.

Die Trennung der beiden Stoffe gelingt leicht durch Krystallisation aus Tetrachlorkohlensstoff. Man löst zu dem Zwecke 30 g des Gemisches in 300 ccm des warmen Lösungsmittels und kühlt auf 0°. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein dicker Brei von Krystallen ab, deren Menge nach mehrstündigem Aufbewahren in Eis etwa 14 g beträgt. Dieses Präparat ist schon fast rein und einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Alkohol genügt, um ganz reines Tetraacetyl- β -phenolglucosid zu erhalten.

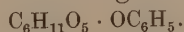
$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-2,40^\circ \cdot 3,2182}{1 \cdot 0,901 \cdot 0,2962} = -28,94^\circ \text{ (in Benzol).}$$

Schmelzpunkt 127—128° (korr.). Alle diese Werte entsprechen fast genau den früher gefundenen.

Tetraacetyl- α -phenolglucosid. Es befindet sich in der Mutterlauge, die beim Ausrystallisieren der β -Verbindung aus Kohlenstofftetrachlorid entsteht. Diese wird zunächst unter vermindertem Druck auf ein Viertel eingeeengt und allmählich mit Petroläther versetzt, so lange die rasch eintretende Krystallisation fortschreitet. Zum Schluß wird in einer Kältemischung abgekühlt und die farblose Krystallmasse nach einiger Zeit abgesaugt. Ausbeute 14,3 g. Diese Masse besteht zum größten Teil aus der α -Verbindung, enthält aber noch schwankende Mengen von dem Isomeren. Um dieses zu entfernen, wird die Masse zweimal aus 350 ccm und dann noch zwei- bis dreimal aus je 250 ccm Alkohol durch Lösen in der Wärme und Abkühlen in einer Kältemischung umkrystallisiert, bis das Drehungsvermögen konstant bleibt. Dabei geht die Menge auf 9 g zurück. Durch systematische Verarbeitung der alkoholischen Mutterlaugen läßt sich aber noch etwas mehr gewinnen.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+12,98^\circ \cdot 2,4950}{1 \cdot 0,897 \cdot 0,2183} = +165,4^\circ \text{ in Benzol.}$$

Die Verbindung schmilzt im Capillarrohr bei 115° (korr.), also 11° niedriger als das Isomere. Sie löst sich in kochendem Wasser recht schwer und krystallisiert beim Abkühlen bald in farblosen Nadeln. Ebenfalls in langen Nadeln erhält man sie aus heißem Alkohol, worin sie in der Hitze recht leicht, bei —20° aber schwer löslich ist. Sie löst sich ferner leicht schon in der Kälte in Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig, erheblich weniger in Äther und recht schwer in kaltem Ligroin.

 α -Phenol-d-glucosid.

Darstellung: Es wird aus dem Acetylderivat ebenso dargestellt wie die isomere Verbindung. Man schüttelt zu dem Zweck, am besten in einer Porzellanflasche, 5 g fein gepulverten Acetyl-

¹⁾ Emil Fischer u. Lukas v. Mechel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 2814 [1916].

²⁾ E. Fischer u. E. F. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2848 [1401].

körper mit einer Lösung von 15 g krystallisiertem reinem Bariumhydroxyd in 250 ccm Wasser mehrere Stunden bei Zimmertemperatur bis zum völligen Verschwinden des Pulvers. Die klare Flüssigkeit bleibt dann 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur. Jetzt wird unter mäßiger Erwärmung mit Kohlensäure gefällt, die filtrierte Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck bis zur beginnenden Krystallisation eingengt und nun in die 15fache Menge heißen Alkohols eingegossen. Beim Abkühlen scheidet sich der größte Teil des Bariumacetats ab. Die filtrierte Flüssigkeit wird von neuem stark eingedampft, wieder in Alkohol eingegossen, nochmals filtriert und nun zur Trockne verdampft. Durch Umlösen des Rückstandes aus wenig heißem Wasser erhält man das α -Phenolglucosid in feinen farblosen Nadeln. Ausbeute 2,5 g. Die Mutterlauge gibt beim Einengen noch eine zweite, viel kleinere Menge. Gesamtausbeute ungefähr 90% der Theorie.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+6,93^\circ \cdot 3,1148}{2 \cdot 1,003 \cdot 0,0596} = +180,8^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das trockne α -Phenolglucosid schmilzt im Capillarrohr nach geringem Sintern bei 173—174° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Der Geschmack ist bitter, aber lange nicht so stark, wie der des β -Phenolglucosids. Aus heißem Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, krystallisiert es in mehrere Millimeter langen dünnen Nadeln. In heißem Alkohol ist es sehr leicht, in kaltem Alkohol aber ziemlich schwer löslich, so daß in einer 4proz. Lösung bei Zimmertemperatur noch ziemlich rasch Krystallisation eintritt. Aus warmem Aceton, worin es auch ziemlich leicht löslich ist, krystallisiert es beim Erkalten in kleinen Prismen. Von warmem Äther wird es ziemlich schwer aufgenommen.

Vergleichstabelle über die Eigenschaften von α - und β -Phenolglucosid.

	α -Phenolglucosid	β -Phenolglucosid
Nadeln aus Wasser enthalten lufttrocken	1 Mol. H ₂ O	2 Mol. H ₂ O
Schmelzpunkt	173—174° (korr.)	175—176° (korr.)
$[\alpha]_D^{20}$ in Wasser	+ 180°	— 71,7°
Geschmack	bitter	sehr bitter
Emulsin	nicht angegriffen	hydrolysiert
Hefenenzym	hydrolysiert	nicht angegriffen
Tetraacetylverbindung, Schmelzpunkt	115°	127—128° (korr.)
$[\alpha]_D^{20}$ (in Benzol)	+ 165°	— 28,9°

2, 4, 6-Tribromphenol-d-glucosid¹⁾ (Bd. VIII, S. 304).

Derivate: Tetrapropionyl-2, 4, 6-tribromphenol-d-glucosid C₁₂H₉O₆Br₃(C₂H₅CO)₄. Aus 2, 4, 6-Tribromphenol-d-glucosid in Chloroform suspendiert, Propionylehlorid und Chinolin. Nach Beendigung der Reaktion wird das Chinolin mit Schwefelsäure entfernt, das Chloroform im Vakuum verdampft, der Rückstand mit Ligroin ausgekocht. Das aus Ligroin ausgefällte Rophrodukt wird durch fraktionierte Fällung aus Alkohol gereinigt. Gelbe Prismen. Schmelzpunkt 89,5°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Aceton und heißem Alkohol, ziemlich wenig löslich in kochendem Wasser.

Tetralauryl-2, 4, 6-tribromphenol-d-glucosid C₁₂H₉O₆Br₃(C₁₁H₂₃CO)₄. Aus 2, 4, 6-Tribromphenol-d-glucosid, suspendiert in Chloroform, Laurylchlorid und Chinolin und Ausfällung des Reaktionsproduktes mit Alkohol-Äthermischung unter starker Abkühlung. Weiße, wachsartige Masse. Schmelzpunkt 48—49°, leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther und Aceton, ziemlich löslich in heißem Alkohol und Methylalkohol.

Tetrapalmityl-2, 4, 6-tribromphenol-d-glucosid C₁₂H₉O₆Br₃(C₁₅H₃₁CO)₄. 2, 4, 6-Tribromphenolglucosid wird in Chloroform suspendiert, mit Palmitylchlorid und Chinolin unter Eiskühlung vermischt und dann bei Zimmertemperatur 42 Stunden geschüttelt. Die klar gewordene Flüssigkeit wird in kalten Alkohol gegossen und der ausfallende Körper nochmals mit Palmitylchlorid und Chinolin behandelt. — Gelbliches amorphes Pulver, Schmelzpunkt 61—62°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther, Petroläther und warmem Aceton, ziemlich löslich in siedendem Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, ziemlich wenig löslich in Wasser.

¹⁾ Sven Odén, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. 6, Nr. 18, 24 Seiten [1917]; Chem. Centralbl. 1918, II, 1036.

Tetrastearyl-2, 4, 6-Tribromphenol-d-glucosid¹⁾ $C_{12}H_9O_6Br_3(C_{17}H_{35}CO)_4$. Aus 2, 4, 6-Tribromphenol-d-glucosid, Stearylchlorid und Chinolin und Ausfällung des gebildeten Produktes mit kaltem Alkohol. Weißes amorphes Pulver. Schmelzpunkt 72° , $[\alpha]_D^{20} = -3,6^\circ$. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Aceton, ziemlich wenig löslich in Eisessig und Essigäther, wenig löslich in Alkohol und Methylalkohol, fast unlöslich in Wasser.

Tetra(hexabromstearyl)-2, 4, 6-tribromphenol-d-glucosid¹⁾ $C_{12}H_9O_6Br_3(C_{17}H_{20}Br_6CO)_4$. Aus 2, 4, 6-Tribromphenol-d-glucosid, Hexabromstearylchlorid und Chinolin, Ausfällung mit kaltem Alkohol. Weißes, ziemlich hartes Pulver. Schmelzpunkt 152° . Ziemlich löslich in Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und Benzol, wenig löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser.

Tetramyristyl-2, 4, 6-tribromphenol-d-glucosid¹⁾ $C_{12}H_9O_6Br_3(C_{13}H_{27}CO)_4$. Aus 2, 4, 6-Tribromphenol-d-glucosid, Myristylchlorid und Chinolin und Ausfällung des Reaktionsproduktes mit kaltem Alkohol. Amorphes Pulver. Schmelzpunkt $57-60^\circ$. Löslichkeit wie beim Laurylderivat.

Tetrabenzoyl-2, 4, 6-tribromphenol-d-glucosid¹⁾ $C_{12}H_9O_6Br_3(C_6H_5CO)_4$. Aus 2, 4, 6-Tribromphenol-d-glucosid, Benzoylchlorid und Chinolin und Ausfällung des Reaktionsproduktes mit kaltem Alkohol. Amorphes, sehr lockeres Pulver. Schmelzpunkt $93-94^\circ$, leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol, Äther, Eisessig, Aceton und Essigäther, ziemlich löslich in warmem Alkohol und Methylalkohol. Kann auch in krystallinischen Nadeln erhalten werden vom Schmelzpt. 147° .

Tetra-p-brombenzoyl-2, 4, 6-tribromphenol-d-glucosid¹⁾ $C_{12}H_9O_6Br_3(C_6H_4COBr)_4$. Aus 2, 4, 6-Tribromphenol-d-glucosid, p-Brombenzoylchlorid und Chinolin und Ausfällung mit kaltem Alkohol. Amorphes Pulver vom Schmelzpunkt $125-130^\circ$ oder sphärolithartige Krystallkugeln vom Schmelzpunkt 158° .

Tetra-p-nitrobenzoyl-2, 4, 6-tribromphenolglucosid²⁾ $C_{12}H_9O_6Br_3(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_4$. — Tribromphenolglucosid wird in Chloroform suspendiert, mit Nitrobenzoylchlorid und Chinolin einige Tage lang bei 30° geschüttelt. Lockeres, farbloses, amorphes Pulver. Schmelzpunkt 247° . — Ziemlich leicht löslich in Chloroform und heißem Benzol.

Tri-β-naphtoyl-2, 4, 6-tribrompheno-d-glucosid¹⁾ $C_{12}H_{10}O_6Br_3(C_{10}H_7CO)_3$. Aus der Mutterlauge des Tetraderivates durch Ausfällung mit Wasser. Amorphes Pulver. Schmelzpunkt 175° . Löslichkeit größer als beim Tetraderivat.

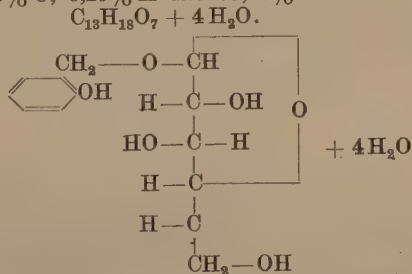
Tetra-β-naphtoyl-2, 4, 6-tribromphenol-d-glucosid¹⁾ $C_{12}H_9O_6Br_3(C_{10}H_7CO)_4$. Aus 2, 4, 6-Tribromphenol-d-glucosid, β-Naphtoylchlorid und Chinolin, Ausfällung des Reaktionsproduktes mit kaltem Alkohol. Weißes Pulver. Schmelzpunkt $218-220^\circ$; leicht löslich in Chloroform, Benzol und Pyridin, ziemlich löslich in heißem Aceton, wenig löslich in Alkohol und Äther.

Tetra-(α-bromcampher-π-sulfonsäure)-2, 4, 6-tribromphenolglucosid³⁾ $C_{12}H_9O_6Br_3 \cdot (C_{10}H_{14}OBr \cdot SO_2)_4$. — 2, 4, 6-Tribromphenol-d-glucosid in Chloroform suspendiert, wird mit α-Bromcampher-p-sulfochlorid geschüttelt bei 60° . — Das Reaktionsprodukt wird mit kaltem Alkohol ausgefällt. — Amorphes Pulver. Sehr leicht elektrisch. Schmelzpunkt 181° . — $[\alpha]_D^{20} = +75,1^\circ$. — Leicht löslich in kaltem Äther, Aceton, Chloroform, ziemlich löslich in Alkohol.

β-Saligenin-d-glucosid⁴⁾ (β-Salicylglucosid).

Mol.-Gewicht: 286.

Zusammensetzung: 54,55% C; 6,29% H und 39,16% O.



¹⁾ Sven Odén, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **6**, Nr. 18, 24 Seiten [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1034.

²⁾ Sven Odén, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 16 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 256.

³⁾ Sven Odén, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 15 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 540.

⁴⁾ Em. Bourquelot u. H. Hérissay, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **156**, 1790—1792 [1913]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **8**, 49—55 [1913]. Chem. Centralbl. **1913**, II, 425.

Bildung: Man läßt 3 g Emulsin auf 300 ccm einer Lösung, die pro 100 ccm 2 g Glucose, 25 g Saligenin, 20 ccm Wasser und Aceton (aus der Bisulfitverbindung) ad 100 ccm enthält, 19 Tage lang bei 15—20° einwirken. Man filtriert, verdunstet das Filtrat, entzieht dem Rückstand das überschüssige Saligenin durch Äther und zerstört die überschüssige Glucose durch Bierhefe.

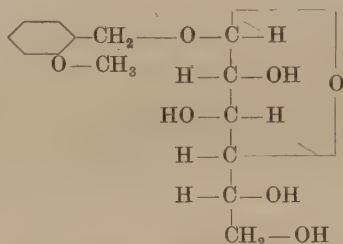
Physiologische Eigenschaften: Durch Emulsin wird das β -Salicylglucosid rasch gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farb- und geruchlose, bitter schmeckende nicht hygroskopische, bei langsamer Krystallisation bis 1 cm lange, in Wasser ziemlich lösliche Nadeln. Der Schmelzpunkt schwankt mit der Schnelligkeit des Erhitzens, $[\alpha]_D = -37^\circ 5'$ (0,40 g gelöst in 25 ccm Wasser) reduziert Fehlingsche Lösung etwa $\frac{1}{3}$ so stark wie Glucose. Wird in wässriger Lösung durch FeCl_3 malvenfarben violett gefärbt, welche Farbe von Äther nicht aufgenommen wird. Die Phenolgruppe des Saligenins ist bei der Glucosidsynthese also erhalten geblieben.

β -o-Methoxybenzyl-d-glucosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 300,23.

Zusammensetzung: $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 = \text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_7$.



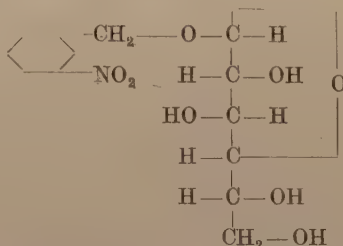
Darstellung: Man löst 74 g o-Methoxybenzylalkohol in 250 ccm einer 2proz. Glucoselösung in wässrigem Aceton und läßt auf diese Flüssigkeit 2,5 g Emulsin bei gewöhnlicher Temperatur einwirken. Nachdem im Laufe von 33 Tagen die Drehung von $+1^\circ 30'$ auf $+32'$ gesunken, engt man die Flüssigkeit im Vakuum zur Sirupdicke ein, entfernt den Überschuß an Methoxybenzylalkohol durch Äther und den Glucoseüberschuß durch Bierhefe und entzieht dem Rückstand das neue Glucosid durch Essigester.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, wasserfreie, geruchlose, stark bitter schmeckende Nadeln, Schmelzpunkt 127—128°, ziemlich löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, $[\alpha]_D = -52^\circ 24'$ (0,295 g gelöst in 25 ccm Wasser). Reduziert Fehlingsche Lösung nicht, wird durch 3% H_2SO_4 und Emulsin hydrolysiert.

β -m-Nitro-benzyl-d-glucosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 315,22.

Zusammensetzung: $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}$.



Darstellung: In analoger Weise wie das β -o-Methoxybenzylglucosid erhält man durch Einwirkung von Emulsin auf eine 2proz. Glucoselösung in wässrigem Aceton, welche pro 100 ccm 30 g m-Nitrobenzylalkohol enthält, das β , m-Nitrobenzylglucosid.

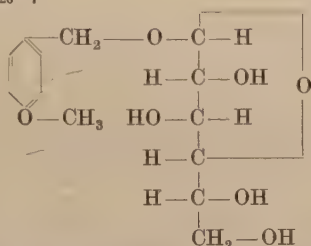
¹⁾ Em. Bourquelot u. Alexander Ludwig, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **158**, 1037—1040 [1914]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **9**, 441—446 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1953.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Derbe, schwach gelblich gefärbte, prismatische wasserfreie, geruchlose Krystalle aus Wasser, Schmelzpunkt 157—158°, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser, wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Essigester, $[\alpha]_D = -52^\circ 59'$ (0,3565 g gelöst in 25 ccm Wasser). Geschmack sehr bitter. Reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Wird durch siedende 3proz. H_2SO_4 nur sehr langsam, durch Emulsin dagegen rasch hydrolysiert.

β -Anisyl-d-glucosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 300,23.

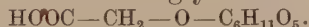
Zusammensetzung: $C_{14}H_{20}O_7$.



Darstellung: In analoger Weise wie aus o-Methoxybenzylalkohol β , o-Methoxybenzyl glucosid, ließ sich aus Anisalkohol, Glucose, Emulsin in Gegenwart von wässrigem Aceton das β -Anisylglucosid darstellen; bei Verwendung von Aceton als Lösungsmittel herrscht die gleiche Gesetzmäßigkeit wie in wässriger Lösung; die Menge an gebundener Glucose nimmt mit steigendem Gehalt an Anisalkohol zu.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farb- und geruchlose, 1 Mol. Krystallwasser enthaltende Nadeln aus siedendem Essigester, löslich in Wasser, schwerer löslich in Essigester als das o-Isomere, weit weniger bitter als letzteres. Schmelzpunkt in wasserhaltigem Zustande 70—80°, wasserfrei 137—138°, $[\alpha]_D = -53,33'$ (0,2500 g wasserfreies Produkt gelöst in 25 ccm Wasser). Reduziert Fehlingsche Lösung nicht, wird durch verdünnte heiße H_2SO_4 , rascher durch Emulsin hydrolysiert¹⁾.

β -d-Glucosido-glykolsäure.²⁾

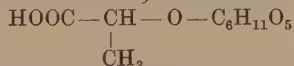


Darstellung: Aus der Tetraacetylverbindung durch Verseifen mit Ammoniak oder Barytwasser.

Physikalische und chemische Eigenschaften: $[\alpha]_D^{20} = -43,96$.

Derivate: β -Tetraacetyl-d-glucosido-glykolsaures Ammonium $(NH_4)OOC \cdot CH_2-O-C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_4$. Erhalten durch kurzes Verkochen von 22,2 g glykolsaurem Silber mit 50 g Acetobromglucose und 300 g Toluol. — Das Filtrat wird mit ganz verdünntem Ammoniak ausgezogen, im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Nadeln, Schmelzpunkt 157°; leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol; fast unlöslich in Äther. Enthält 2 Mol. Krystallalkohol; $[\alpha]_D^{28}$ in Wasser = -35,6.

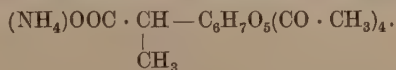
d-Glucosido-d, l-milchsäure.²⁾



Darstellung: Durch Verseifung der Tetraacetylverbindung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: $[\alpha]_D^{17} = -36,58$.

Derivate: β -Tetraacetyl-d-glucosido-dl-milchsäures Ammonium.

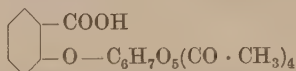


¹⁾ Em. Bourquelot u. Alex. Ludwig, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **158**, 1377—1379 [1914]; Chem. Centralbl. **1014**, I, 2180.

²⁾ P. Karrer, C. Nägeli, H. Weidmann u. L. Wilbuschewich, Helv. chim. acta **2**, 242 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 493.

Das Silbersalz der Milchsäure wird dargestellt durch Zutropfen von 41,6 g Silbernitrat in 30 g Wasser zu 22,6 g dl-Milchsäure in 4 Teile Alkohol und Zufließen von 23 ccm 18 proz. Ammoniak. — Das milchsaure Silber läßt sich beim Siedepunkt des Toluols mit Acetobromglucose nicht in gewünschter Weise umsetzen; es erfolgt Reduktion des Silbersalzes und tiefgreifende Zersetzung — 28,8 g milchsaures Silber wurden deshalb mit 50 g Acetobromglucose verrieben, in 300 ccm Benzol aufgeschlämmt und unter Lichtausschluß auf der Maschine 2 Tage geschüttelt. Zur Vollendung der Reaktion wird $\frac{1}{2}$ Stunde bei 50° erwärmt. — Das Filtrat wird mit verdünntem Ammoniak ausgezogen. Nadeln aus absolutem Alkohol, Schmelzpunkt 165°; $[\alpha]_D^{16} = -34,92^\circ$.

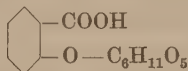
β -Salicyl-tetraacetyl-d-glucosid¹⁾, β -Tetraacetyl-glucosido-salicylsäure.



Darstellung: Erhalten aus der Toluolmutterlauge des Salicylsäure-tetraacetyl-glucosesters bei starker Abkühlung. — Das Produkt läßt sich dem Ester mit sehr verdünntem Ammoniak ziehen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle vom Schmelzpunkt 167°; leicht löslich in sehr verdünntem Ammoniak und Alkohol; schwer löslich in Wasser; fast unlöslich in Alkohol; dreht nach links; gibt mit 5 n-Ammoniak in quantitativer Ausbeute Salicylsäureamid¹⁾. $[\alpha]_D$ in Essigester = $-27,60$.; $[\alpha]_D^{16} = -28,47^\circ$.

β -d-Glucosidosalicylsäure = Salicinsäure.²⁾



Darstellung: Durch Stehenlassen der Tetraacetylglucosidosalicylsäure mit kalter gesättigter Barytlösung.

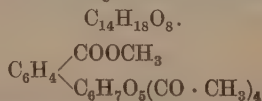
Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle, Schmelzpunkt 142° unter Zersetzung; sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwerer löslich in kaltem Alkohol, in Äther und Essigäther.

Gaultherin (Bd. II, S. 634).



Ist wahrscheinlich ein α -Glucosid, denn es wird durch Emulsin nicht, wohl aber durch die Gaultherase gespalten. — Seine Tetraacetylverbindung ist mit dem synthetischen β -Tetraacetylglucosido-salicylsäuremethylester nicht identisch³⁾. Aus Salicylsäuremethylester und Acetobromglucose in Aceton beim Schütteln mit verdünnter Natronlauge. — Farblose Blättchen aus verdünntem Methylalkohol. Schmelzpunkt 154—155°; leicht löslich in heißem Alkohol und in Benzol; wenig löslich in Äther, unlöslich in Ligroin⁴⁾.

β -Glucosidosalicylsäuremethylester.³⁾



Darstellung: Durch Methylierung der β -Glucosido-salicylsäure mit Diazomethan.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin nicht gespalten.

¹⁾ P. Karrer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 833 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 382.

²⁾ P. Karrer, C. Nägeli u. H. Weidmann, Helv. chim. acta **2**, 425 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 386.

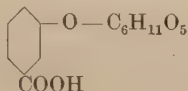
³⁾ P. Karrer u. H. Weidmann, Helv. chim. acta **3**, 252 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 806.

⁴⁾ Ferdinand Mauthner, Journ. f. prakt. Chemie [2] **97**, 217 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 89.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle mit 1 Mol. Alkohol; Schmelzpunkt 90—92°; leicht löslich in Alkohol und Wasser. Schmelzpunkt der alkoholfreien Verbindung 105°. — Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung.

Derivate: β -Tetraacetylglucosidosalicylsäuremethylester¹⁾. Nadeln aus verdünntem Alkohol; Schmelzpunkt 184°; wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; $[\alpha]_D^{18} = -44,77^\circ$).

Gluco-m-oxybenzoesäure.²⁾



Darstellung: Durch Verseifung der Tetraacetylverbindung mit Barytwasser.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt 143—144°; $[\alpha]_D^{20} = -68,41^\circ$; leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol; unlöslich in Äther.

Derivate: Tetraacetyl-gluco-m-oxybenzoesäuremethylester $C_{22}H_{26}O_{12}$. Aus m-Oxybenzoesäuremethylester und Acetobromglucose. Farblose Nadeln aus verdünntem Methanol, Schmelzpunkt 114—115°. — Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser.

β -d-Glucosido-2-oxy-4-methoxybenzoesäure.¹⁾

β -d-Glucosidoresorcyssäuremethylester.¹⁾

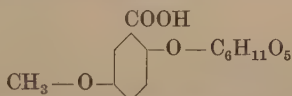


Darstellung: Durch Erhitzen der Tetraacetylverbindung mit Baryt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle aus Wasser; Schmelzpunkt 163°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Pyridin, weniger in Alkohol, kaum in Äther, Essigäther, Ligroin. — Wird durch Emulsin gespalten.

Derivate: β -Tetraacetyl-glucosido-2-oxy-4-methoxybenzoesäure. Aus 13,5 g Silbersalz der 2-Oxy-4-methoxybenzoesäure mit 22 g Acetobromglucose in Xylol aufgekocht, das Filtrat mit Ammoniak ausgezogen und mit Salzsäure angesäuert.

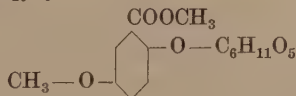
β -d-Glucosido-hydrochinon-carbonsäure-5-methylester.³⁾



Darstellung: Durch Verseifung des Tetraacetylkörpers mit Barytwasser.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln aus absolutem Alkohol, Schmelzpunkt 166°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Keine Eisenchloridreaktion. $[\alpha]_D^{20} = -39,63^\circ$.

Derivate: Methylester $C_{15}H_{20}O_9$.



Schmelzpunkt 83°. $[\alpha]_D^{20} = -48,52^\circ$.

¹⁾ P. Karrer u. H. Weidmann, Helv. chim. acta **3**, 252 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 806.

²⁾ F. Mauthner, Journal f. prakt. Chemie [2] **88**, 764 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 673.

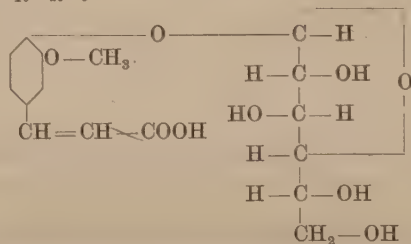
³⁾ P. Karrer, Rosa Baumgarten, S. Günther, W. Harder u. Lina Lang, Helv. chim. acta **4**, 130 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 879.

β -Tetraacetyl-d-glucosidohydrochinon-carbonsäure-5-methyläther $C_{22}H_{26}O_{13}$. Aus dem Silbersalz der 5-Methoxy-2-oxy-1-benzoesäure mit Acetobromglucose in toluolischer Lösung. Vom Bromsilber wird abfiltriert und das kalte Filtrat wiederholt mit verdünntem Ammoniak ausgeschüttelt. — Beim Ansäuern der Ammoniakauszüge scheidet sich die Verbindung aus. — Farblose Krystalle aus Alkohol, Schmelzpunkt $172-174^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -32,13^\circ$.

Glucoferulasäure.¹⁾

Mol.-Gewicht: 356,24.

Zusammensetzung: $C_{16}H_{20}O_9$.



Bildung: Aus Tetraacetylglucoferulasäuremethylester mit Barytwasser.

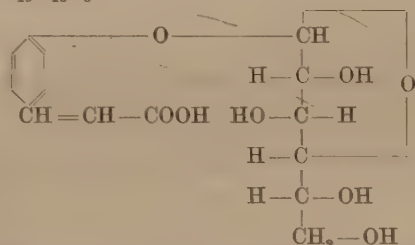
Eigenschaften: Farblose Nadeln aus Wasser, Schmelzpunkt $186-187^\circ$. — Wenig löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Benzol und Äther.

Derivate: Tetraacetylglucoferulasäuremethylester $C_{25}H_{30}O_{13}$. — Aus Ferulasäuremethylester und Acetobromglucose in Aceton bei Gegenwart von Natronlauge. — Farblose Nadeln aus verdünntem Methylalkohol, Schmelzpunkt $125-126^\circ$. — Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich wenig löslich in Äther, schwer löslich in Ligroin.

Glucoparacumarsäure.¹⁾

Mol.-Gewicht: 326,22.

Zusammensetzung: $C_{15}H_{18}O_8$.

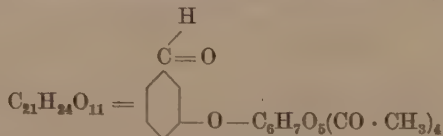


Bildung: Aus Tetraacetylglucoparacumarsäuremethylester mit Barytwasser.

Eigenschaften: Farblose Nadeln aus Wasser, Schmelzpunkt $194-195^\circ$. — Wenig löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Benzol und Äther.

Derivate: Tetraacetylglucoparacumarsäuremethylester $C_{24}H_{28}O_{12}$. — Aus Paracumarsäuremethylester und Acetobromglucose in Aceton bei Gegenwart von Paracumarsäuremethylester und Acetobromglucose in Aceton bei Gegenwart von Λ -Natronlauge.

Tetraacetyl-m-Oxybenzaldehydglucosid²⁾ (Salinigrin?).



¹⁾ Ferdinand Mauthner, Journ. f. prakt. Chemie [2] **97**, 217 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 90.

²⁾ G. Bargellini u. R. de Fazi, Gazz. chim. ital. **45**, II, 10 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 894.

Darstellung: Aus m-Oxybenzaldehyd beim Schütteln in Gegenwart von Natronlauge mit einer ätherischen Lösung von Acetobromglucose.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln aus Aceton + Wasser, Schmelzpunkt 105—107°. $[\alpha]_D^{20} = -43^{\circ} 22'$ in Alkohol ($c = 1,6722$). — Löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und in siedendem Wasser. — Bei der Verseifung konnten nur Harze gewonnen werden.

Glucoseresorcin.

Derivate: Mercurierte Resoreinglucose¹⁾ erhält man durch kurzes Erhitzen von Resoreinglucose in wässriger Lösung mit Mercuriacetat bei 100°; bräunliches, in Wasser wenig lösliches, in verdünnter Essigsäure und verdünnter Natronlauge leicht lösliches Pulver.

β -Resorcin-d-glucosid (Bd. VIII, S. 306).²⁾

Darstellung: 10 g Acetobromglucose, 25 g trocknes Resorcin und 4 g trocknes Chinolin werden möglichst innig gemischt und im lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt. Dabei schmilzt das Gemisch bald zu einer homogenen Masse. Nach 1 Stunde wird sie abgekühlt, durch Schütteln mit 150 ccm n-Schwefelsäure und 70 ccm Chloroform in Lösung gebracht. Die Chloroformauszüge werden mit Wasser gewaschen. Nach möglichst vollständigem Verdampfen des Lösungsmittels bleibt eine zähe Masse zurück. Zur Umwandlung in die Pentaacetylverbindung wird sie mit einem Gemisch von 15 ccm trockenem Pyridin und der gleichen Menge Essigsäureanhydrid übergossen, durch kurzes Schütteln gelöst, nach 24 Stunden in Eiswasser gegossen, das ausfallende Öl ausgeäthert und die ätherische Lösung durch Schütteln mit Schwefelsäure und Kaliumbicarbonatlösung von Pyridin und Essigsäureanhydrid möglichst befreit. Beim Verdampfen des Äthers bleibt wiederum ein zäher, rotbrauner Rückstand. Seine Lösung in 15 ccm warmem Alkohol beginnt beim Erkalten besonders nach dem Impfen bald farblose Nadeln oder Prismen auszuscheiden, deren Menge nach mehrtägigem Stehen 2,5—3,0 g beträgt. Zu ihrer Reinigung genügt ein- bis zweimalige Krystallisation aus Alkohol.

Derivate: Resorcin- β -glucosid-pentaacetat (C_2H_3O)OC₆H₄O · C₆H₅O₅(C₂H₃O)₄. Schmelzpunkt 118—119° (korr.). $[\alpha]_D^{18} = -40,1^{\circ}$ (in Benzol, Substanz 0,1360 g, Gesamtgewicht 1,8828 g, spez. Gewicht 0,895, $\alpha = -2,59^{\circ}$ im 1-dm-Rohr). Leicht löslich in Aceton, Essigäther, Chloroform, warmem Alkohol, Benzol, viel schwerer in warmem Äther und nur recht schwer in warmem Petroläther. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt es und wird in geringer Menge aufgenommen.

Glucosidosyringasäure.³⁾

Mol.-Gewicht: 360,24.

Zusammensetzung: C₁₅H₂₀O₁₀.

Darstellung: 2 g Tetraacetylglucosidogallussäure werden in 10 ccm Aceton gelöst und langsam mit einer ätherischen Lösung von überschüssigem Diazomethan versetzt. Nach zwei Stunden wird unter vermindertem Druck verdampft. Der farblose Rückstand (Tetraacetat des Gluco-syringasäure-äthylesters) wird in 10 ccm Aceton gelöst, mit einer Lösung von 12 g krystallisiertem reinem Baryt in 200 ccm Wasser versetzt und 24 Stunden bei Zimmertemperatur auf der Maschine geschüttelt. Das Aceton wird unter vermindertem Druck verdampft, der Baryt genau mit Schwefelsäure gefällt, filtriert und verdampft. Es scheiden sich schneeweiße farblose Nadeln ab. Ausbeute 83% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die aus Wasser ungelöste Substanz enthält 2 Mol. Krystallwasser. Die lufttrockene Substanz zersetzt sich beim raschen Erhitzen gegen 225° unter Aufschäumung und Braunfärbung. $[\alpha]_D^{16} = -18,18^{\circ}$ (0,1527 g als Natriumsalz in Wasser gelöst zu 1,5262 g, spez. Gewicht 1,0443, zeigten im 1-dm-Rohr: $\alpha = -1,91^{\circ}$).

¹⁾ Gesellschaft f. chem. Industrie in Basel, E.P. 163 874; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 710.

²⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 711—722 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 162.

³⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 1804—1808 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 158.

p-β-Glucosido-gallussäure (Bd. VIII, S. 309).**Derivate:** Tetraacetyl-p-β-glucosido-gallussäure¹⁾.

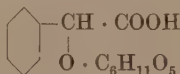
Hexaacetyl-p-β-glucosido-gallussäure¹⁾ $C_{27}H_{32}O_{16}$. Aus der Tetraacetylglucosido-gallussäure durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin. Schmelzpunkt 176—177°. $[\alpha]_D^{25} = -19,0$ (0,1536 g in Acetylentetrachlorid zu 3,0500 g gelöst, spez. Gewicht 1,580, zeigten im 1-dm-Rohr $\alpha = -1,510$). Sehr leicht löslich in Chloroform, schwerer in Aceton, heißem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther und sehr wenig in Petroläther.

Glucoacetovanillon²⁾

Mol.-Gewicht: 328,24.

Zusammensetzung: $C_{15}H_{20}O_8$.**Bildung:** Aus der Tetraacetylverbindung beim Schütteln mit Barytwasser.**Eigenschaften:** Farblose Nadeln aus Wasser, Schmelzpunkt 223—224°. — Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Alkohol, wenig löslich in Äther und Benzol.**Derivate:** Tetraacetylglucoacetovanillon $C_{23}H_{28}O_{12}$. — Aus Acetovanillon in verdünnter Natronlauge mit Acetobromglucose in Aceton. — Farblose Krystalle aus Methylalkohol, Schmelzpunkt 156—157°. — Leicht löslich in heißem Alkohol, heißem Benzol und Aceton, schwer löslich in Ligroin.**Gluco-p-oxyacetophenon = Picein**³⁾ (Bd. II, S. 633).**Darstellung:** Aus der Tetraacetylverbindung mit Barytwasser.**Physikalische und chemische Eigenschaften:** Krystalle aus Wasser, mit 1 Mol. Wasser. Schmelzpunkt 193—194°; $[\alpha]_D^{20} = -88,87^\circ$ (0,1724 g gelöst zu 11,15 14 g in Wasser).**Derivate:** $C_{22}H_{26}O_{11}$. — Aus p-Oxyacetophenon und Acetobromglucose. Krystalle aus Methylalkohol; Schmelzpunkt 172—173°.**Gluco-p-oxybenzophenon**³⁾ $C_{19}H_{20}O_7$.**Darstellung:** Aus der Tetraacetylverbindung mit Barytwasser.**Physikalische und chemische Eigenschaften:** Farblose Nadeln aus Essigäther, Schmelzpunkt 178—179°; $[\alpha]_D^{20} = -55,58^\circ$ (0,0974 g gelöst zu 8,8546 g in Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in kaltem Äther.**Derivate:** Tetraacetylgluco-p-oxybenzophenon $C_{27}H_{28}O_{11}$. — Aus p-Oxybenzophenon und Acetobromglucose. Farblose Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzpunkt 167—168°; leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem Äther.**β-Glucosidomandelsäure**⁴⁾ (Gemisch der d- und l-Form) = Prulaurasinsäure.

Mol.-Gewicht: 314,21.

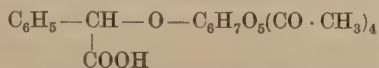
Zusammensetzung: 53,49% C; 5,77% H. $C_{14}H_{18}O_8$.¹⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 1804—1808 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 158.²⁾ Ferdinand Mauthner, Journal f. prakt. Chemie [2] **97**, 217 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 89.³⁾ F. Mauthner, Journal f. prakt. Chemie [2] **88**, 764 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 672.⁴⁾ Emil Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **107**, 176—202 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 86.

Darstellung: 12 g fein gepulverten Tetraacetyl-glucosidomandelsäure-äthylester¹⁾ werden bei Zimmertemperatur mit Wasser und überschüssigem Bariumhydroxyd (3 Mol.) geschüttelt, bis eine Lösung eintritt. Nach weiterem 24stündigem Stehen wird das Barium genau mit Schwefelsäure gefällt und das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft. Dabei bleibt die Säure als farblose amorphe Masse zurück. Ausbeute nahezu quantitativ²⁾. Durch Stehenlassen von β -Tetraacetyl-d-glucosido-d, l-mandelsäure in methylalkoholischem Ammoniak bei 0°, Abdunsten über Schwefelsäure, Auskochen mit Eisessig. — Das so erhaltene Ammoniumsalz ist sehr hygroskopisch; $[\alpha]_D^{20} = -36,12^\circ$. Die freie Säure wird durch Verseifung der Tetraacetylverbindung mit Baryt usw. hergestellt³⁾.

Physiologische Eigenschaften: Emulsin kann das Glucosid spalten³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphe hygroskopische Masse. $[\alpha]_D^{20} = -56,0^\circ$ (in Wasser; $n = -2,58^\circ$, Gesamtgewicht 2,829 g, Einwage 0,1279 g, spez. Gewicht der Lösung 1,0253). — Die Säure löst sich leicht in Wasser, Alkohol und warmem Pyridin, auch ziemlich leicht in Aceton, warmem Propyl- und Amylalkohol, schwerer in Essigäther und sehr schwer in Benzol und Ligroin. Natriumsalz wird durch Emulsin leicht gespalten²⁾. Krystalle aus Alkohol mit 1 Mol. Alkohol. Hygroskopisch, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Pyridin fast unlöslich in Äther und Ligroin; reduziert nicht Fehlingsche Lösung. $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser = $-27,83^\circ$, auf alkoholfreie Substanz berechnet $-31,87^\circ$. — Andere Präparate ergaben Drehungen: $-33,18^\circ$ und $-28,17^\circ$. Es liegt also ein Gemisch von d-Glucosido-d-mandelsäure und d-Glucosido-l-mandelsäure vor³⁾.

Derivate: β -Tetraacetyl-d-glucosido-d, l-mandelsäure



Entsteht durch Aufkochen von mandelsaurem Silber mit Acetobromglucose in Toluol, Ausziehen des erhaltenen, vom abgeschiedenen Tetraacetylglucosemandelsäureester befreiten Filtrats mit schwachem Ammoniak usw. Nadeln aus verdünntem Alkohol. $[\alpha]_D^{20} = -41,07$ bzw. $-43,46$, bzw. $-36,97^\circ$. Schmelzpunkt unscharf, etwa 150° (vielleicht liegt ein Isomeren-gemisch vor).

Glucosido-mandelsäure-methylester. Durch Diazomethan aus Glucosidomandelsäure. Amorph. $[\alpha]_D^{20} = -45,4^\circ$ (in Wasser; $\alpha = -3,20^\circ$, Gesamtgewicht der Lösung 2,0877 g, Einwage 0,1440 g, spez. Gewicht 1,0210, 1-dm-Rohr).

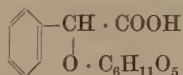
β -Tetraacetyl-d-glucosido-dl-mandelsäurechlorid⁴⁾ $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_{11}\text{Cl}$. — Aus Tetraacetylglucosidomandelsäure und Phosphorpentachlorid. — Nadeln, Schmelzpunkt $117-119^\circ$.

β -Tetraacetyl-d-glucosido-dl-mandelsäureamid⁴⁾ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CO} \cdot \text{NH}_2) - \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4$ — Farbloses Pulver aus Benzol + Ligroin. — Schmelzpunkt nach vorherigem Sintern unterhalb 100° .

Glucosido-d-mandelsäure²⁾ = Sambunigrinsäure.

Mol.-Gewicht: 314,21.

Zusammensetzung: 53,49% C; 5,77% H. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_8$.



Darstellung: 10 g der amorphen Glucosido-mandelsäure und 12 g Chinin werden in 160 ccm heißem Methylalkohol gelöst. Schon beim Erkalten kann Krystallisation eintreten. Es ist aber bequemer, unter vermindertem Druck einzudampfen und den Rückstand mit der dreifachen Menge heißem Alkohol auszulaugen. Hierbei bleibt das krystallisierte Salz der Glucosido-d-mandelsäure zurück. Ausbeute 9–10 g. Es wird in der zwanzigfachen Menge warmem Wasser gelöst, beim Abkühlen beginnt bald die Krystallisation. Um sie zu vervollständigen, läßt man

¹⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 1052 [1917].

²⁾ Emil Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **107**, 176–202 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 86.

³⁾ P. Karrer, C. Nägeli, H. Weidmann, Helv. chim. acta **2**, 242 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 493.

⁴⁾ P. Karrer u. C. Nägeli u. L. Lang, Helv. chim. acta **3**, 573 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 889.

längere Zeit bei 0° stehen, wobei etwa 70% des Salzes zurückgewonnen werden. — Zur Umwandlung in die freie Säure wird das Chininsalz in der 50fachen Menge heißem Wasser gelöst, rasch auf etwa 10° abgekühlt, mit einem mäßigen Überschuß von Barytwasser das Chinin gefällt, abfiltriert und der geringe Rest des Chinins aus dem Filtrat durch zweimaliges Ausschütteln mit Chloroform entfernt. Aus der abermals filtrierten Flüssigkeit fällt man das Barium genau mit Schwefelsäure und verdampft die Mutterlauge unter geringem Druck und zuletzt im Vakuum-exsiccator bis zur Trockne. — Der Rückstand ist zunächst eine amorphe glasige oder lockere schaumige Masse. Ausbeute fast theoretisch. Löst man rasch in etwa siebenfacher Menge heißem Amylalkohol, so scheiden sich häufig schon beim Abkühlen, sonst beim längeren Stehen, feine, vielfach büschelig verwachsene, biegsame Nadeln aus, die nach dem Absaugen und Trocknen rein sind. Ausbeute etwa 55% der Theorie. Beim Einengen der Mutterlauge im Vakuum entsteht eine zweite, erhebliche, aber nicht ganz reine Krystallisation.

Physiologische Eigenschaften: Die Salze und das Amid der d-Mandelsäure werden durch Emulsin nicht gespalten¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Glucosido-d-mandelsäure sintert beim raschen Erhitzen von etwa 170° ab und schmilzt bei 175—177° (korr.) zu einer von Bläschen getrübbten Flüssigkeit, die gegen 186° stark aufschäumt. Sie löst sich leicht in Wasser, Methylalkohol und heißem Alkohol, etwas schwerer in warmem Amylalkohol, Chinolin und Pyridin, schwer in Aceton, Essigäther, Benzol, Chloroform und Äther. Reagiert und schmeckt sauer. $[\alpha]_D^{18} = +51,02^\circ$ (in Wasser; $\alpha = +2,53^\circ$, Gesamtgewicht der Lösung 2,3161 g, Einwage 0,1132 g, spez. Gewicht der Lösung 1,0145, 1-dm-Rohr). Von warmen Mineralsäuren wird sie mäßig rasch in Zucker und d-Mandelsäure gespalten. Beim einstündigen Erhitzen mit der 20fachen Menge 0,5-n-Salzsäure beträgt die Menge des Zuckers etwa 60%¹⁾. $[\alpha]_D^{17} = +51,39^{(2)}^\circ$.

Derivate: **β -Tetraacetyl-d-glucosido-d-mandelsäure.** Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 166°; $[\alpha]_D^{18} = -5,0$, bzw. $5,34^{(2)}^\circ$. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Pyridin, schwer löslich in Äther, Essigäther, Ligroin²⁾.

Chininsalz¹⁾ $C_{34}H_{42}O_{10}N_2$. Das Salz bildet derbe, schräg abgeschnittene Prismen oder auch flächenreichere Formen. Im Capillarrohr erhitzt, sintert es ab 240° unter zunehmender Bräunung und schmilzt gegen 248° (korr.), unter Zersetzung. $[\alpha]_D^{20} = -69,35^\circ$ (in Wasser; $\alpha = -0,68^\circ$, Gesamtgewicht der Lösung 3,9976 g, Einwage 0,0196 g, spez. Gewicht der Lösung 1,000, 2-dm-Rohr). Es löst sich in etwa 20 Teilen siedendem Wasser, erheblich schwerer in kaltem Wasser und Methylalkohol.

Glucosido-d-mandelsäure-methylester¹⁾ $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot CH \cdot (C_6H_5) \cdot COO \cdot CH_3$. Eine auf 0° gekühlte Lösung von 1 g Glucosido-d-mandelsäure in 30 ccm trockenem Methylalkohol wird mit einer stark gekühlten Lösung von Diazomethan und trockenem Äther bis zur bleibenden schwachen Gelbfärbung versetzt, dann 15 Minuten bei Zimmertemperatur aufbewahrt und unter geringem Druck verdampft. Der amorphe Rückstand krystallisiert beim längeren Aufbewahren. Man kann ihn in wenig Chloroform lösen und mit Tetrachlorkohlenstoff bis zur Trübung versetzen. Wird dann geimpft und gut gekühlt, so erfolgt bald reichliche Krystallisation von farblosen Nadeln, die filtriert und mit einem Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform gewaschen werden. Aus der Mutterlauge erhält man nach dem Eindampfen durch abermalige Krystallisation noch erhebliche Mengen. Gesamtausbeute an lufttrockner Substanz etwa 0,65 g, 62% der Theorie.

Der Ester schmilzt nach vorherigem Sintern oft nicht sehr scharf bei 88—89°. $[\alpha]_D^{19} = +41,2^\circ$ (in Wasser; $\alpha = +0,65^\circ$, Gesamtgewicht der Lösung 2,0215 g, Einwage 0,0631 g, spez. Gewicht der Lösung 1,0106, 0,5-dm-Rohr). Er löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Essigäther, Chloroform und Pyridin, schwerer in Aceton und noch schwerer in Äther, Kohlenstofftetrachlorid und Benzol. — Von Emulsin wird der Ester leicht gespalten.

Glucosido-l-mandelsäure¹⁾ (Säure des l-Mandelnitrilglucosids).

Physiologische Eigenschaften: Die Salze der Glucosido-l-mandelsäure werden von Emulsin offenbar gespalten, wie die Versuche mit dem Gemisch der beiden Glucosidomandelsäuren zeigen.

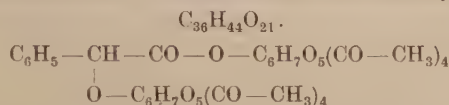
¹⁾ Emil Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **107**, 176—202 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 86.

²⁾ P. Karrer, C. Nägeli u. H. Weidmann, Helv. chim. acta **2**, 425 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 386.

Physikalische und chemische Eigenschaften: $[\alpha]_D^{25} = -138,60^\circ$.

β -Tetraacetyl-d-glucosido-l-Mandelsäure. Bildung analog der d, l-Verbindung. Schmelzpunkt 132° ; $[\alpha]_D^{25} = -82,40^\circ$.

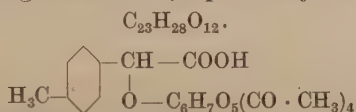
β -Tetraacetyl-d-glucosido-l-mandelsäuretetraacetyl-glucose-ester.¹⁾



Darstellung: Etwa 25 g l-mandelsaures oder d, l-mandelsaures Silber und 44 g Acetobromglucose werden mit 250 g Toluol $1\frac{1}{2}$ Minuten verkocht. Das Filtrat wird abgekühlt (im Toluol verbleibt die Tetraacetyl-glucosido-l-mandelsäure). — Die Ausbeute aus d, l-mandelsaurem Silber ist halb so groß, wie aus l-mandelsaurem Silber.

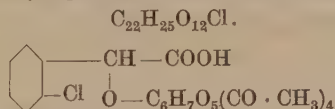
Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle aus Essigäther, Schmelzpunkt 235° ; leicht löslich in Chloroform und kaltem Essigäther; schwer löslich in Alkohol, Äther, kaltem Essigäther; $[\alpha]_D^{25}$ in Chloroform $= -74,96^\circ$.

β -Tetraacetyl-glucosido-d, l-p-Methylmandelsäure.²⁾



Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, verfilzte Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt $149-150^\circ$.

β -d-Tetraacetyl-glucosido-o-chlormandelsäure.²⁾



Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine farblose Nadelchen aus verdünntem Alkohol, Schmelzpunkt 182° .

Terpenalkoholglucoside.

Bildung: Läßt man einen Terpenalkohol mit Glucose in verdünntem Alkohol längere Zeit mit Emulsin stehen, so bilden sich neben Äthylglucosid auch Terpenalkoholglucoside. Diese Beobachtung macht es verständlich, warum mit Emulsin vorbehandelte Kaninchen nach Verabreichung geeigneter Substanzen eine vermehrte Bildung gepaarter Glucuronsäuren aufweisen. Denn die Bildung des primär entstehenden Glucosids wird wahrscheinlich durch die Wirkung des gleichzeitig vorhandenen Emulsins auch im Organismus begünstigt³⁾.

α - und β -Menthol-d-glucosid⁴⁾ (Bd. II, S. 597).

Darstellung: Erwärmt man 50 g Acetobromglucose mit 110 g l-Menthol und 20 g Chinolin im Ölbad, so daß die Temperatur der klaren Mischung $100-105^\circ$ beträgt, so färbt sie sich rasch gelb und weiterhin rotbraun. Nach etwa 2 Stunden gießt man die noch warme zähe Masse in etwa 500 ccm Eiswasser, bringt nach Zusatz von Äther durch kräftiges Schütteln in Lösung,

¹⁾ P. Karrer, C. Nägeli u. H. Weidmann, *Helv. chim. acta* **2**, 425 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 386.

²⁾ P. Karrer, Rosa Baumgarten, S. Günther, W. Harder u. Lina Lang, *Helv. chim. acta* **4**, 130 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 880.

³⁾ J. Hämäläinen, *Biochem. Zeitschr.* **52**, 409—411 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1913**, II, 582.

⁴⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **50**, 711 [1917].

wäscht die ätherische Schicht zweimal mit 500 ccm n-Schwefelsäure, dann mit Bicarbonatlösung und mit Wasser und verdampft schließlich den Äther unter vermindertem Druck. Im Hochvakuum läßt sich leicht das vorhandene Wasser und bei 0,2—0,3 mm Druck und einer Badtemperatur von etwa 100° der allergrößte Teil des unverbrauchten Menthols entfernen. Der zähflüssige, klare, rotbraune Rückstand besteht hauptsächlich aus einem Gemenge von Tetraacetylverbindungen und acetylärmern Derivaten des α - und β -Mentholglucosids. Um letztere wieder vollständig zu acetylieren, wird das Rohprodukt in 100 ccm Pyridin gelöst, in der Kälte mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid versetzt und 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dann wird in Eiswasser gegossen, das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, die ätherische Schicht durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure vom Pyridin und mit Bicarbonatlösung von der Essigsäure befreit und nach Waschen mit Wasser verdampft. Es hinterbleibt wiederum eine rotbraune zähflüssige Masse. Als sie in 200 ccm warmem Alkohol gelöst und nach dem Abkühlen mit etwa 150 ccm Wasser bis zur eben beginnenden Trübung versetzt wird, beginnt bald die Krystallisation von langen, flachen, glänzenden Nadeln des Tetracetyl- β -mentholglucosids, die sich rasch vermehren. Nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird abgesaugt und mit verdünntem Alkohol gewaschen. Das Rohprodukt ist noch klebrig. Durch zweimaliges Krystallisieren aus 60—70 proz. Alkohol wird es völlig krystallinisch und farblos. Ausbeute an diesem fast reinen Präparat 15,7 g.

Zur Analyse wird nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum-exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Tetracetyl- α -mentholglucosid. Es befindet sich in der Mutterlauge, welche nach der Krystallisation der rohen β -Verbindung bleibt, und kann durch Eintragen eines Impfkristalles¹⁾ zur Abscheidung gebracht werden. Die Krystallisation dauert stundenlang und wird durch allmählichen Zusatz von Wasser vervollständigt. Ausbeute 12,6 g. Die Krystalle sind in der Regel flächenreich, oft mit vorwiegendem Prisma.

Zur Analyse wird zweimal aus Petroläther umkrystallisiert, wobei mikroskopische, sternförmig angeordnete Prismen entstehen.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+6,45^\circ \cdot 1,8284}{1 \cdot 0,8953 \cdot 0,1395} = +94,4^\circ \text{ (in Benzol).}$$

Die Substanz schmilzt im Capillarrohr nach geringem Sintern bei 82—83°. Sie löst sich leicht in Aceton, Essigäther, Äther, Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und warmem Petroläther und sehr schwer in heißem Wasser.

Die gesamte Ausbeute an den beiden isomeren Tetraacetyl-mentholglucosiden beträgt 28,3 g, mithin 48% der Theorie. In den Mutterlaugen sind aber noch erhebliche Mengen enthalten. Wie später gezeigt wird, läßt sich daraus durch Verseifung mit Alkali und Krystallisation aus verdünntem Alkohol das besonders schwer lösliche α -Mentholglucosid gewinnen, und man kann bei einem quantitativ durchgeführten Versuch so noch 10,4 g lufttrockenes α -Mentholglucosid oder 25,4% der Theorie auf ursprüngliche 50 g Acetobromglucose erhalten. Die Gesamtausbeute an Glucosiden und ihren Acetylderivaten beträgt also 73% der Theorie, berechnet auf die Acetobromglucose.

Triacetyl- β -mentholglucosid $C_{10}H_{19}O \cdot C_6H_5O_5(C_2H_5O)_3$. Bei der Umsetzung von Acetobromglucose mit Menthol in Gegenwart von Chinolin entstehen neben den eben beschriebenen beiden Tetracetylverbindungen auch acetylärmere Substanzen, und davon lassen sich ohne besondere Mühe die Triacetylverbindungen des α - und des β -Mentholglucosids isolieren.

50 g Acetobromglucose werden in der angegebenen Weise mit 150 g Menthol und 20 ccm Chinolin umgesetzt und vom Chinolin und überschüssigen Menthol befreit. Der schließlich erhaltene zähe Rückstand wird nun sofort in 200 ccm Alkohol gelöst, mit etwa 150 ccm Wasser versetzt und nach mehrstündigem Stehen vom abgeschiedenen Tetraacetyl- β -mentholglucosid abgesaugt. Nach Umlösen aus verdünntem Alkohol beträgt seine Menge 9 g. Die wässerig-alkoholische Mutterlauge wird unter vermindertem Druck möglichst weit verdampft, dann zweimal in nicht zu wenig absolutem Alkohol gelöst und wieder verdampft, um Wasser möglichst zu entfernen. Der zähe rotbraune Rückstand geht beim Erwärmen mit 150 ccm Petroläther völlig in Lösung, aber gleichzeitig beginnt die Abscheidung kaum gefärbter mikroskopischer Nadelchen, die sich beim Aufbewahren im Eisschrank noch vermehren. Ihre Menge beträgt 6—7 g, ist aber manchmal auch größer, wenn neben dem β -Derivat auch schon ein Teil des Iso-

¹⁾ Die ersten Krystalle wurden aus der unten beschriebenen Triacetylverbindung gewonnen.

meren mit ausfällt. Auf jeden Fall kann die β -Verbindung rein erhalten werden durch Lösen in der zehnfachen Menge warmen Tetrachlorkohlenstoffs und starke Kühlung. Sie bildet zentrisch vereinigte, kaum gefärbte Nadelchen und schmilzt im Capillarrohr bei 143° (korr.) zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 146° ganz klar wird. Sie löst sich leicht in Chloroform und Aceton, schwerer in Essigäther, Alkohol und besonders Benzol, nur sehr schwer in Wasser und kaltem Petroläther.

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-1,28^\circ \cdot 2,7880}{2 \cdot 0,8905 \cdot 0,1589} = -12,61^\circ \text{ (in Benzol).}$$

Da die Elementaranalyse wegen der geringen Differenzen im Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt zwischen der Formel einer Tetracetyl- und Triacetylverbindung nicht entscheiden kann, so wird die Zahl der Acetylgruppen alkalimetrisch bestimmt.

Z. B. Eine Lösung von 1,0204 g Substanz in 25 ccm warmem absolutem Alkohol wird mit 100 ccm ebenfalls warmem $\frac{1}{5}$ n-Barytwasser versetzt und die klare Mischung 7 Stunden bei 20° aufbewahrt. Dann wird mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure bis zur Entfärbung des zugesetzten Phenolphthaleins zurücktitriert. Dazu sind nötig 132,94 ccm Salzsäure; demnach waren verbraucht 33,53 ccm $\frac{1}{5}$ n-Baryt, während sich für drei Acetylgruppen 34,45 ccm berechnen.

Ferner kann man die Verbindung durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin in das zuvor beschriebene Tetraacetylderivat verwandeln.

0,5 g Triacetyl- β -mentholglucosid werden in 0,5 g Pyridin gelöst und 0,5 g Essigsäureanhydrid zugegeben. Die etwas braun gefärbte Flüssigkeit wird noch 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann in Eiswasser gegossen. Das ungelöste Öl beginnt sofort zu krystallisieren und ist nach kurzem mechanischen Durcharbeiten völlig erstarrt. Ausbeute 0,51 g. Schmelzpunkt $131\text{--}132^\circ$ (korr.) nach vorherigem Sintern.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-2,69^\circ \cdot 1,0353}{0,5 \cdot 0,899 \cdot 0,0946} = -65,5^\circ \text{ (in Benzol).}$$

Diese Zahlen stimmen recht genau mit den Konstanten des Tetracetyl- β -mentholglucosids überein.

Triacetyl- α -mentholglucosid $C_{10}H_{19}O \cdot C_6H_5O_5(C_2H_3O)_3$. Es ist enthalten in der petrolätherischen Mutterlauge, die nach dem Auskrystallisieren des Triacetyl- β -mentholglucosids bleibt und wird daraus manchmal noch vermengt mit dem Isomeren, durch Zugabe von mehr Petroläther und Aufbewahren im Eisschrank in hübschen Krystallen erhalten. Die Reinigung gelingt durch Lösen in der zehnfachen Menge warmen 50 proz. Alkohols und mehrstündiges Aufbewahren bei 20° , während bei 0° auch der isomere Körper ausfällt. Das Triacetyl- α -mentholglucosid krystallisiert in großen, zentrisch angeordneten flachen Prismen Ausbeute an reiner Substanz 5–6 g.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+8,68^\circ \cdot 1,7737}{1 \cdot 0,8990 \cdot 0,1592} = +107,6^\circ \text{ (in Benzol).}$$

Die Substanz schmilzt im Capillarrohr bei $99\text{--}100^\circ$. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigäther, Aceton und Benzol, dagegen nur sehr schwer selbst in heißem Wasser. Von warmem Petroläther wird sie in recht erheblicher Menge aufgenommen und krystallisiert aus der nicht zu verdünnten Lösung beim Abkühlen zum allergrößten Teil in zentrisch angeordneten flachen, dünnen Prismen.

Die petrolätherische Mutterlauge, welche nach Abscheidung des Triacetyl- α -mentholglucosids verblieben war, enthält noch große Mengen von Acetylalkömmlingen der beiden Mentholglucoside, deren Trennung schwierig ist. Aus Bequemlichkeit kann man sie in der später beschriebenen Weise auf das α -Mentholglucosid verarbeiten und dabei 15 g lufttrocknes Präparat erhalten. Die Gesamtausbeute beträgt auch bei diesem Versuch 70–75% der Theorie.

α -l-Menthol-d-glucosid.

Darstellung: Es entsteht aus den verschiedenen zuvor erwähnten Acetylverbindungen durch Verseifung mit Alkali in wässrig-alkoholischer Lösung, und seine Isolierung ist wegen der geringen Löslichkeit in Wasser recht einfach. Es genügt deshalb, nur die Darstellung aus der Tetracetylverbindung zu schildern.

10 g werden in 50 ccm warmem Alkohol gelöst und mit 125 ccm ebenfalls warmer 2 n-Kalilauge versetzt. Eine vorübergehende Trübung verschwindet beim Umschütteln sofort wieder. Man hält das Gemisch noch einige Minuten bei etwa 60° und verdünnt dann mit Wasser. Sofort

erfüllt sich die Flüssigkeit mit einem Brei großer, glitzernder Krystallblätter, die nach kurzem Stehen abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen werden. Ausbeute annähernd quantitativ. Das Präparat ist schon recht rein. Zur Analyse wird nochmals in Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt.

Vereinfachte Darstellung des α -Menthol-glucosids. Infolge seiner geringen Löslichkeit in kaltem Wasser läßt sich das Glucosid sehr leicht ohne Isolierung der Zwischenprodukte darstellen. Darauf beruht die nachfolgende Vorschrift.

25 g Acetobromglucose, 50 g Menthol und 10 g Chinolin werden 2 Stunden auf 100° erhitzt, dann die Masse mit Äther und Wasser aufgenommen und die ätherische Schicht nacheinander mit verdünnter Schwefelsäure und Bicarbonat gewaschen. Man verdampft nun den Äther und verjagt das überschüssige Menthol durch Wasserdampf. Das zurückbleibende braunrote Öl läßt sich nach dem Erkalten leicht vom Wasser trennen. Es wird in 60 ccm warmem Alkohol gelöst, bei etwa 60° mit 150 ccm 2 n-Kalilauge versetzt und die klare Flüssigkeit noch 10 Minuten bei derselben Temperatur gehalten. Beim Verdünnen mit Wasser beginnt sofort die Krystallisation des α -Mentholglucosids. Man kühlt etwa 1 Stunde auf 0° und filtriert die aus glitzernden, viereckigen, ziemlich großen, aber dünnen Platten bestehende Masse. Ausbeute etwa 10 g oder 50% der Theorie. Zur völligen Reinigung des wenig gefärbten Präparates genügt einmalige Krystallisation aus verdünntem Alkohol.

Hiernach ist das α -l-Menthol-d-glucosid von allen synthetisch erhaltenen Glucosiden der aromatischen und hydroaromatischen Reihe am leichtesten zugänglich.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die lufttrockene Substanz enthält ebenso wie das Isomere 1 Mol. Wasser.

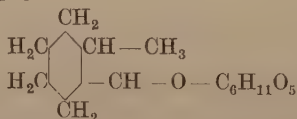
$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+4,19 \cdot 2,0203}{1 \cdot 0,8145 \cdot 0,1631} = +63,7^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Das trockene α -Mentholglucosid schmilzt im Capillarrohr bei 159—160° (korr.), nachdem wenige Grad vorher schwache Sinterung eingetreten ist. Aus wässriger Lösung krystallisiert es in großen, dünnen, viereckigen Blättern. Es löst sich in ziemlich erheblicher Menge in kochendem Wasser, dagegen recht schwer in kaltem Wasser, denn es krystallisiert noch aus einer warm bereiteten Lösung in 2000 Teilen Wasser beim Erkalten ziemlich rasch. Das getrocknete Glucosid löst sich auch leicht in kaltem Alkohol, aber, wie oben schon erwähnt, entstehen in der Lösung, wenn sie nicht zu verdünnt ist, nach einiger Zeit wieder glänzende, flächenreiche Krystalle, die an der Luft verwittern, und deren Zusammensetzung noch nicht sicher festgestellt ist. In warmem Essigäther und Aceton löst es sich ziemlich leicht und krystallisiert beim Erkalten der nicht zu verdünnten Lösung zum größten Teil in hübschen, millimeterlangen Prismen wieder aus. Viel schwerer löst es sich in warmem Benzol und warmem Äther und fast gar nicht in Petroläther.

β -1, 2-Methyleyclohexanol-d-glucosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 276,26.

Zusammensetzung: $C_{13}H_{24}O_6$.



Darstellung: Aus der Acetylverbindung durch Verseifen mit Baryt in wässrig-alkoholischer Lösung bei 50—60°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, sehr bitter schmeckende, zu kugelförmigen Aggregaten verwachsene Nadelchen, aus siedendem Essigester. Schmelzpunkt 148°. Sehr leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, leicht löslich in Aceton und Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Essigester, Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Petroleumäther. $[\alpha]_D^{18} = -27,80^\circ$ (0,01519 g Substanz in absolutem Alkohol zu 10,2415 g gelöst). Verdünnte Säuren und Emulsin spalten das Glucosid leicht.

Derivate: (1 : 2) : Methyleyclohexanoltetraacetyl-d-glucosid¹⁾ $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5 (\text{COCH}_3)_4$. Durch zehntägiges Schütteln von 20 g (1 : 2)-Methyleyclohexanol in 100 ccm absolutem Äther mit 20 g trockenem Ag_2CO_3 und im ganzen 20 g Acetobromglucose. Der durch

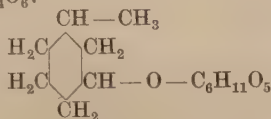
¹⁾ J. Hämäläinen, Biochem. Zeitschr. **61**, 1—5 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1887.

Destillation von überschüssigem (1 : 2)-Methylcyclohexanol befreite Ätherrückstand wurde mit Aceton aufgenommen. Schöne glänzendweiße Nadeln. Ausbeute 62,5% auf Acetobromglucose berechnet. Schmelzpunkt 107,5°. Sehr leicht löslich in Aceton, Methylalkohol, Benzol, Äther, Chloroform, Essigester, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig löslich in Petroleumäther und kochendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser.

β -1, 3-Methylcyclohexanol-d-glucosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 276,26.

Zusammensetzung: $C_{13}H_{24}O_6$.



Darstellung: Aus der Acetylverbindung durch Verseifen mit Baryt.

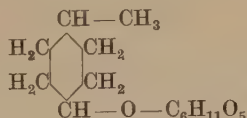
Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, sehr bitter schmeckende, zu Kugeln verwachsene Nadelchen, Schmelzpunkt 162,5°. Löslichkeit wie die des (1 : 2)-Methylcyclohexanolglucosids. $[\alpha]_D^{18} = -29,84^\circ$ (0,1534 g Substanz in absolutem Alkohol zu 10,9918 g gelöst). Wird von Säuren und Emulsin leicht gespalten.

Derivate: (1 : 3)-Methylcyclohexanoltetraacetyl-d-glucosid¹⁾ $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5 (\text{COOCH}_3)_4$. Darstellung wie oben bei (1 : 2)-Methylcyclohexanolverbindung, unter Verwendung derselben Mengen. Ausbeute 68,5% der Theorie. Farblose, glänzende Nadelchen, Schmelzpunkt 153°. Löslichkeit wie beim (1 : 2)-Methylcyclohexanoltetraacetylglucosid.

β -1, 4-Methylcyclohexanol-d-glucosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 276,26.

Zusammensetzung: $C_{13}H_{24}O_6$.



Darstellung: Durch Verseifen des Acetylproduktes.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzendweiße, sehr bitter schmeckende, zu Warzen verwachsene Nadelchen aus siedendem Essigester, Schmelzpunkt 163,5°. Löslichkeit wie die der vorigen Glucoside. $[\alpha]_D^{18} = -38,42^\circ$ (0,1515 g Substanz in absolutem Alkohol zu 10,7530 g gelöst). Wird von Mineralsäuren und Emulsin leicht gespalten.

Derivate: (1 : 4)-Methylcyclohexanoltetraacetyl-d-glucosid¹⁾. Darstellung wie oben, Ausbeute 69% der Theorie. Glänzendweiße biegsame Nadeln, Schmelzpunkt 145,5°. Löslichkeit wie die der vorigen Acetylderivate.

β -1-Borneol-d-glucosid (Bd. VIII, S. 311).

Darstellung: Wird aus 30 g 1-Borneol, 2 g Glucose in wässrig-alkoholischer Lösung nach dreimonatigem Stehen mit 3 g Emulsin bei Zimmertemperatur in einer Ausbeute von 0,13 g erhalten²⁾.

d, l-Isoborneol-d-glucosid.²⁾

Darstellung: Wird aus 50 g d, l-Isoborneol, 3 g Glucose und 3 g Emulsin in wässrig-alkoholischer Lösung nach dreimonatlichem Stehen bei Zimmertemperatur in einer Ausbeute von 0,136 g erhalten²⁾.

β -1-Fenchyl-d-glucosid (Bd. VIII, S. 312).

Darstellung: Wird aus 30 g Fenchylalkohol und 3 g Glucose in wässrig-alkoholischer Lösung nach dreimonatlichem Stehen mit 2,5 g Emulsin bei Zimmertemperatur, in einer Ausbeute von 0,12 g rein erhalten²⁾.

¹⁾ J. Härmäläinen, Biochem. Zeitschr. **61**, 1—5 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1887.

²⁾ J. Härmäläinen, Biochem. Zeitschr. **52**, 409—411 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 582.

β -Geranyl-d-glucosid¹⁾ (Bd. VIII, S. 313).

Vorkommen: In der frischen Pflanze von *Pelargonium odoratissimum*¹⁾.

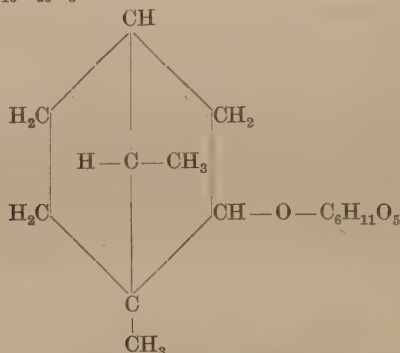
Darstellung: Die Synthese wurde unter Verwendung von reinem, optisch-inaktivem Geraniol ausgeführt und als Lösungsmittel für dieses und die Glucose 80proz. Aceton verwendet. Nach etwa zweimonatlicher Einwirkung des Emulsins bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Reaktionsprodukt in üblicher Weise aufgearbeitet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Harte, farblose, bisher nicht zu krystallisierende Masse, löslich in Wasser, $[\alpha]_D = -25^\circ 49'$ (in Wasser, $c = 1,6344$). Das Glucosid reduziert Fehlingsche Lösung nicht; es wird in wässriger Lösung durch Bleiessig gefällt und durch Emulsin rasch hydrolysiert²⁾.

 α -Santenol- β -d-glucosid.³⁾

Mol.-Gewicht: 302,29.

Zusammensetzung: $C_{15}H_{26}O_6$.



Bildung: An einem in Äthernarkose befindlichen Kaninchen wurde der sorgfältig ausgespülte Dünndarm von der Arteria mesenterica aus zur Pfortader mit Ringerlösung durchströmt. In den Darm wurden α -Santenol und Glucose injiziert. Nach 6 Stunden konnte aus der Durchströmungsflüssigkeit und dem Darminhalt das Glucosid des α -Santenols erhalten werden. Es scheint also tatsächlich in der Darmwand eine Glucosidbildung aus Alkohol und Zucker eingetreten zu sein⁴⁾.

Darstellung aus dem Tetraacetylglucosid durch Verseifen mit Baryt in alkoholischer Lösung bei 60° .

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, farblose, sehr bitter schmeckende Nadeln aus siedendem Essigäther mit Ligroin gefällt. Schmelzpunkt $122,5-125,5^\circ$. Sehr leicht löslich in Wasser, Methylalkohol und Alkohol, leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester und Äther, sehr wenig löslich in Benzol, unlöslich in Petroleumäther. Wasserhaltig: Beim Verdunsten der wässrigen Lösung feine, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt $96,5-100^\circ$. $[\alpha]_D^{20} = -44,63^\circ$ (0,1553 g der wasserfreien Substanz in absolutem Alkohol zu 8,7989 g gelöst). — Wird durch siedende Mineralsäuren und durch Emulsin rasch hydrolysiert.

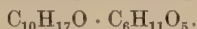
Derivate: Tetraacetyl- α -Santenol- β -d-glucosid $C_9H_{15}O \cdot C_6H_7O_5(COCH_3)_4$. Darstellung aus 34 g α -Santenol in absolut ätherischer Lösung durch sechstägiges Schütteln mit 20 g Acetobromglucose und 15 g frisch dargestelltem, vollkommen trockenem Ag_2CO_3 . Ausbeute 6,5 g, gleich 28,5% der Theorie, auf angewandte Acetobromglucose berechnet. Lange, glänzende, ziemlich derbe Nadeln aus heißem, verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt $135,5$ bis 137° . Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, leicht löslich in Essigester, ziemlich löslich in Äther und Methylalkohol, wenig löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Petroleumäther.

¹⁾ E. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **157**, 72—74 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 685.

²⁾ Em. Bourquelot u. M. Bridel, Journ. d. Pharm. et de Chim. [7] **8**, 204 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1309.

³⁾ J. Hämäläinen, Biochem. Zeitschr. **53**, 423 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 869.

⁴⁾ Juho Hämäläinen, Skand. Archiv f. Physiol. **30**, 196—198 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1319.

β -Camphenhydrat-d-glucosid.

Darstellung: Durch Verseifen der Tetraacetylverbindung mit Baryt in wässriger alkoholischer Lösung bei 50—60°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, farblose, biegsame, sehr bitter schmeckende Nadeln aus siedendem Essigester mit Ligroin gefällt. Sintert gegen 90°, Schmelzpunkt 96,5—102,5°. Leicht löslich in Wasser, Aceton, Chloroform, Essigester, Äther, Methylalkohol und Alkohol, sehr wenig löslich in Benzol, unlöslich in Petroleumäther. $[\alpha]_D^{20} = -30,56^\circ$ (0,2326 g wasserfreier Substanz in absolutem Alkohol zu 8,7661 g gelöst). Verdünnte Mineralsäuren spalten rasch, Emulsin langsamer¹⁾.

Derivate: **β -Camphenhydrattetraacetyl-d-glucosid** $C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_7O(COCH_3)_4$. Darstellung durch 12 tägliches Schütteln von 38 g Camphenhydrat in absolut ätherischer Lösung mit portionsweise zugesetzten 25,5 g Acetobromglucose und 17 g Ag_2CO_3 . Ausbeute 5,2 g = 17,3% der Theorie. Lange, farblose biegsame Nadeln aus heißem verdünnten Alkohol. Schmelzpunkt 115—117°. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester und Benzol, leicht löslich in Äther, ziemlich löslich in Methylalkohol, wenig löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Petroleumäther.

Thioglucoside.²⁾

Darstellung: Die erste Methode der Darstellung von Thioglucosiden beruht auf der Zersetzung der Glucosemercaptale durch genau ein Äquivalent Quecksilberchlorid. Dabei wird die eine Mercaptangruppe des Mercaptals abgespalten und das Thioglucosid gebildet. Das erste so erhaltene Glucosid war ein Äthylthioglucosid³⁾. Sein stark positives Drehungsvermögen ließ vermuten, daß in ihr ein Abkömmling der α -Glucose ist. — Das Auftreten einer isomeren Verbindung mit abweichendem Drehungsvermögen war bei dieser Reaktion nicht zu beobachten. — Auf einem ähnlichen Weg konnten das α -Methyl-, α -n-Propyl- und das α -Benzylthioglucosid dargestellt werden. —

Die Übertragung der Methode auf die Mercaptale anderer Zucker scheint nicht immer erfolgversprechend zu sein, wenigstens führte der Versuch bei dem bisher allein daraufhin geprüften Äthylmercaptopal der Galaktose nicht zum Ziele. Die Reaktion verlief hier nur in dem Sinne, daß die eine Hälfte des Mercaptals vollständig zu Zucker abgebaut wurde, während die andere unverändert blieb. Für die Brauchbarkeit oder Unbrauchbarkeit der Methode ist offenbar die relative Reaktionsgeschwindigkeit der Mercaptale und der α -Thioglucoside gegenüber Quecksilberchlorid entscheidend. In der Glucosereihe reagieren ausnahmslos die α -Thioglucoside deutlich langsamer unter Abspaltung ihres Mercaptanrestes mit diesem Salz als die Mercaptale.

Später wurde versucht, eine Synthese von Alkylthioglucosiden mit Hilfe von Acetobromglucose auszuführen, zwar mit befriedigendem Erfolg. — Bei der Umsetzung der Acetobromglucose mit den Kaliumsalzen der Mercaptane in absolut-methylalkoholischer Lösung erfolgt neben der Glucosidbildung durch die Einwirkung des sich alkoholtyisch bildenden Alkalmethylats sehr weitgehende Verseifung der Acetylgruppen, so daß zur Isolierung eines einheitlichen Acetats das Reaktionsprodukt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt, rückacetyliert werden muß. Die so erhaltenen Tetraacetylverbindungen der Thioglucoside lassen sich mittels Barytwassers leicht in die freien, linksdrehenden, also β -Alkylthioglucoside überführen. So wurden synthetisiert das β -Methyl-, das β -Äthyl-, β -Benzylthioglucosid, welche alle drei zunächst in Form ihrer gut krystallisierten Tetraacetate entstanden, von denen aber nur die Äthylverbindung als freies Glucosid in Krystallen, die anderen nur als ziemlich reine zähe Sirupe dargestellt werden konnten. — Die Verwendung von Äthylalkohol als Reaktionsmedium empfiehlt sich weniger, weil dabei stets eine erhebliche Menge β -Äthylglucosid in Gestalt des Tetraacetats als Nebenprodukt gebildet wird, das z. B. mit dem Acetat des β -Äthylthioglucosids isomorph krystallisierende, nicht trennbare Mischungen liefert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Einen wesentlichen Unterschied weisen die Alkylthioglucoside gegenüber den Alkylglucosiden darin auf, daß sie gegen alle bisher in Be-

¹⁾ J. Hämäläinen, Biochem. Zeitschr. **53**, 423—428 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 869.

²⁾ Wilhelm Schneider, Johanna Sepp u. Ottilie Stiehler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, I, 220 [1918].

³⁾ Wilhelm Schneider u. Johanna Sepp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 2054 [1916].

tracht gezogenen Enzyme — es wurden geprüft Emulsin, Hefemaltase und Myrosin — vollkommen beständig sind.

Große Unterschiede finden sich in der Beständigkeit zwischen α - und β -Alkyl-thioglucosiden. Die ersteren werden durch wässriges Quecksilberchlorid sehr rasch schon in der Kälte zersetzt, wenn auch merklich langsamer als die Glucose-mercaptale, die β -Thioglucoside dagegen in der Kälte nur sehr langsam. — Noch größer ist der Unterschied gegenüber dem hydrolysierenden Einfluß verdünnter Mineralsäuren. So wird z. B. das α -Äthyl-thioglucosid schon durch 1 proz. wässrige Salzsäure von 25°, wie die polarimetrische Verfolgung der Hydrolyse erkennen läßt, sehr rasch, nämlich im Verlaufe von 1½ Tagen, fast völlig in Glucose und Mercaptan gespalten. — Unter denselben Bedingungen wird die β -Verbindung überhaupt nicht angegriffen. Um bei ihr eine eben merkliche Hydrolyse beobachten zu können, ist die Anwendung einer 5 proz. Salzsäure bei einer Temperatur von etwa 70–80° notwendig.

α -Methylthioglucosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 210,21.

Zusammensetzung: $C_6H_{11}O_5 \cdot S \cdot CH_3$.

Darstellung: Aus Glucosemethylmercaptan und Quecksilberchlorid in Wasser.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin, Hefemaltase und Myrosin nicht gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus Essigäther, Schmelzpunkt 137°. — Leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{20} = +124,5^\circ$ in Wasser, 0,3795 g Substanz zu 10 ccm gelöst. — Reduziert Fehlingsche Lösung nicht, ist gegen Alkalien beständig. Wird von verdünnten Säuren leicht in Mercaptan und Glucose gespalten. — Reagiert mit Quecksilberchlorid langsamer als das Glucosemethylmercaptan.

Derivate: Tetraacetyl- α -methylthioglucosid $C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_4 \cdot S \cdot CH_3$. Prismen aus verdünntem Alkohol; Schmelzpunkt 89°; $[\alpha]_D^{23} = +150,0^\circ$ in Acetylentetrachlorid, 0,4520 g Substanz, gelöst zu 10 ccm.

β -Methylthioglucosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 210,21.

Zusammensetzung: $C_6H_{11}O_5 \cdot S \cdot CH_3$.

Darstellung: Aus dem Tetraacetat mit Barytwasser.

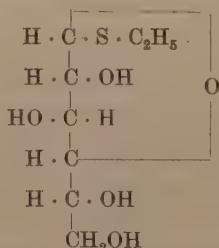
Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup, leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich löslich in Aceton. — Wenig löslich in Äther. — $[\alpha]_D^{15} = -18,14$ in Wasser, 0,5858 g Substanz gelöst zu 10 ccm.

Derivate: Tetraacetyl- β -methylthioglucosid $C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_4 \cdot S \cdot CH_3$. Man setzt Acetobromglucose in Methylalkohol mit einer Lösung von Kalium in Methylmercaptan in dem gleichen Lösungsmittel um und erhitzt das Reaktionsprodukt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Krystalle aus Alkohol, Schmelzpunkt 93°. — Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Äther. $[\alpha]_D^{20} = -14,67^\circ$ in Acetylentetrachlorid (0,5044 g Substanz gelöst zu 10 ccm).

α -Äthyl-thio-glucosid.²⁾

Mol.-Gewicht: 224,23.

Zusammensetzung: $C_8H_{16}O_5S$.



¹⁾ Wilhelm Schneider, Johanna Sepp u. Ottilie Stiehler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 220 [1918].

²⁾ Wilhelm Schneider u. Johanna Sepp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 2054–57 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 735.

Darstellung: 8,55 g Glucose-äthylmercaptal (Schmelzpunkt 127°) und 8,20 g Mercurichlorid werden je in 300 ccm Wasser gelöst und die Lösungen nach dem Abkühlen zusammengegeben. Augenblicklich scheidet sich ein voluminöser weißer Niederschlag, bestehend aus Mercurichloridmercaptid in reichlicher Menge ab. Zur Vermeidung von Hydrolyse wird die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit n-Lauge neutralisiert, bis sich beim weiteren Stehen keine Säure bildet. Nach etwa 2 Stunden wird filtriert, das Filtrat mit einer Spur überschüssigen Ammoniaks versetzt und auf dem Wasserbade eingengt. Dann wird der zugesetzte Indicator durch Behandlung mit Tierkohle entfernt und die Lösung im Vakuum vollständig eingedunstet. Der Rückstand wird mit Essigester ausgekocht, die Lösung filtriert. Beim Erkalten krystallisiert das Äthyl-thio-glucosid aus. Die Ausbeute beträgt nach sorgfältigem Aufarbeiten der Mutterlauge 4,4 g (= 65% der Theorie).

Physiologische Eigenschaften: Ist gegen Maltase, Emulsin und Myrosin beständig.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, seidenglänzende Nadelchen. Schmelzpunkt 153° . Schmeckt bitter. Löst sich sehr leicht in Wasser. In absolutem Alkohol ist es erheblich schwerer löslich als das Mercaptal. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. Beim Kochen mit Säuren wird es leicht in Mercaptan und Zucker gespalten. Gegen Alkali ist sie beständig. Beim Versetzen einer wässrigen Lösung mit wässrigem Quecksilberchlorid bleibt die Mischung im ersten Augenblick klar, nach sehr kurzer Zeit scheidet sich Quecksilberchloridmercaptid aus. $[\alpha]_D^{20} = +120,8^{\circ}$ (in Wasser; 0,6747 gelöst zu 20 ccm zeigten im 2-dm-Rohr $n_D = +8,15^{\circ}$). Gibt weder mit alkoholischer Kalilauge noch mit Kaliumäthylatlösung ein Kaliumsalz. Wird von 1proz. wässriger Salzsäure bei 25° in etwa $7\frac{1}{2}$ Stunden zur Hälfte, in 34 Stunden zu etwa 95% gespalten. $2\frac{1}{3}$ proz. Salzsäure spaltet schon im Verlaufe von 8 bis 9 Stunden bis zu 95%. — Die Hydrolyse ist keine vollständige und führt zu einem Gleichgewichtszustand¹⁾.

Derivate: Tetraacetyl-äthyl-thio-glucosid²⁾ $(\text{CH}_3\text{CO})_4\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. 1 g Thio-glucosid wird mit 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat in 6 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade $2\frac{1}{2}$ Stunden acetyliert. Dann wird auf Eis gegossen, die Essigsäure abgestumpft, die Verbindung in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird getrocknet, dann eingedunstet. Der hinterbleibende Sirup erstarrt beim Kratzen krystallinisch. — Umkrystallisieren aus 50proz. Alkohol. Farblose, derbe Nadeln, Schmelzpunkt 63° . Mit Quecksilberchlorid reagiert sie in 50proz. alkoholischer Lösung auch in der Siedehitze nicht. $[\alpha]_D^{20} = +155,2^{\circ}$ (in Alkohol), 0,5450 g gelöst zu 20 ccm zeigten im 2-dm-Rohr $n_D = +8,46^{\circ}$).

β -Äthylthioglucosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 224,23.

Zusammensetzung: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{—S—C}_2\text{H}_5$.

Darstellung: Aus dem Tetraacetat durch Barytwasser.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Enzyme nicht verändert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Vierkantige Prismen mit 1 Vol. Wasser aus wasserhaltigem Aceton + Äther. Schmelzpunkt $46\text{—}47^{\circ}$. — Verwittert im Vakuum. — Schmelzpunkt wasserfrei $99\text{—}100^{\circ}$. — Krystallisiert bisweilen aus Gemischen von Äther und Aceton, die keine Spur Wasser enthalten, in wasserfreien Nadeln. — In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, etwas weniger in Aceton; schwer löslich in Äther. $[\alpha]_D^{25} = -55,14^{\circ}$ in Wasser, 0,4008 g wasserfreie Substanz gelöst zu 10 ccm. — Reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Ist gegen Alkalien beständig. Spaltet bei der Einwirkung von wässrigem Quecksilberchlorid in der Siedehitze langsam die Mercaptangruppe ab. Wird durch wässrige Salzsäure nur schwer hydrolysiert.

Derivate: Tetraacetyl- β -äthylthioglucosid $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. — Man setzt Acetobromglucose in Methylalkohol mit einer Lösung von Kalium und Äthylmercaptan in Methylalkohol um und erwärmt das Reaktionsprodukt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Nadeln. Schmelzpunkt $78\text{—}79^{\circ}$; $[\alpha]_D^{20} = -22,27^{\circ}$ in Acetylentetrachlorid, 0,2604 g Substanz, gelöst zu 10 ccm.

¹⁾ Wilhelm Schneider, Johanna Sepp u. Ottilie Stiehler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 220 [1918].

²⁾ Wilhelm Schneider u. Johanna Sepp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 2054—57 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 735.

α -n-Propylthioglucosid.¹⁾

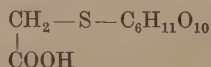
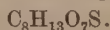
Mol.-Gewicht: 238,25.

Zusammensetzung: $C_6H_{11}O_5 \cdot S \cdot C_3H_7$.**Darstellung:** Aus n-Propylmercaptan in wässerigem Alkohol mittels Quecksilberchlorids in Wasser.**Physikalische und chemische Eigenschaften:** Nadeln aus Essigäther, Schmelzpunkt unscharf zwischen 118 und 122°. — Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und feuchtem Essigäther, weniger löslich in trockenem Essigäther. $[\alpha]_D^{24} = +116,5^\circ$ (in Wasser 0,3638 g Substanz, gelöst zu 10 ccm). — Ist gegen Alkalien und Fehlingsche Lösung beständig. — Wird von verdünnten Säuren sowie von Quecksilberchlorid leicht gespalten. **α -Benzylthioglucosid.¹⁾**

Mol.-Gewicht: 286,27.

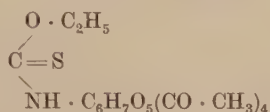
Zusammensetzung: $C_6H_{11}O_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.**Darstellung:** Aus Glucosebenzylmercaptan in Wasser und Alkohol mittels Quecksilberchlorids in Wasser.**Physikalische und chemische Eigenschaften:** Krystalle aus trockenem Essigäther, Schmelzpunkt 112—114° zu einem zähflüssigen Öl, das bei 118° dünnflüssig wird. — Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und feuchtem Essigäther. $[\alpha]_D^{25} = +175,7^\circ$ in Wasser, 0,3100 g Substanz gelöst zu 10 ccm.**Derivate:** Tetraacetyl- α -benzylthioglucosid $C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Prismatische Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 77°. — $[\alpha]_D^{23} = +186,3^\circ$ in Acetylentetrachlorid, 0,3322 g Substanz, gelöst zu 10 ccm. $[\alpha]_D^{25} = +200,8^\circ$ in Alkohol, 0,3337 g Substanz, gelöst zu 10 ccm. **β -Benzylthioglucosid.¹⁾**

Mol.-Gewicht: 286,27.

Zusammensetzung: $C_6H_{11}O_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.**Darstellung:** Aus dem Tetraacetat mittels Barytwassers.**Physikalische und chemische Eigenschaften:** Sirup.**Derivate:** Tetraacetyl- β -benzylthioglucosid $C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Durch Umsetzung von Acetobromglucose mit Kalium und Benzylmercaptan in Methylalkohol und durch nachfolgende Acetylierung des Reaktionsproduktes. Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmelzpunkt 98°; $[\alpha]_D^{24} = -93,4^\circ$ in Acetylentetrachlorid 0,5016 g Substanz gelöst zu 10 ccm. **β -d-Glucosido-thio-glykolsäure.²⁾****Darstellung:** Durch Verseifung des Tetraacetyl-d-glucosido-thioglykolsäureäthylester mit Bariumhydroxyd.**Physikalische und chemische Eigenschaften:** Krystalle aus Alkohol vom Schmelzpunkt 148° bis 150°. — Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D = -66,19^\circ$.**Derivate:** β -Tetraacetyl-d-glucosidothioglykolsäureäthylester $C_{18}H_{26}O_{11}S$. — Aus Kaliumthioglykolsäureäthylester und Acetobromglucose in methylalkoholischer Lösung. — Lange, farblose Nadeln aus heißem Wasser vom Schmelzpunkt 63°; löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser; $[\alpha]_D^{15} = -58,52^\circ$.¹⁾ Wilhelm Schneider, Johanna Sepp u. Ottilie Stiehler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 220 [1918].²⁾ P. Karrer, Rosa Baumgarten, S. Günther, W. Harder u. Lina Lang, Helv. chim. acta **4**, 130 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 879.

Tetraacetyl-glucose-thiourethan.¹⁾

Mol.-Gewicht: 435,28.

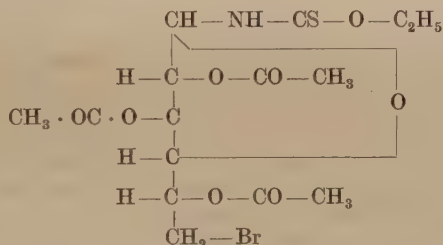
Zusammensetzung: 46,87 % C; 5,79 % H; 3,22 % N; 7,37 % S; $C_{17}H_{25}O_{10}NS$.

Darstellung: Durch Kochen von 15 g Aceto-rhodan-glucose mit 90 ccm Alkohol 1 Stunde unter Rückfluß; beim Erkalten der Lösung scheiden sich harte Krystalle aus. Ausbeute 14,7 g = 88% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Trapezförmige flächenreiche Formen. Schmilzt bei 159—160° (korr.). Sie löst sich schwer in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol, kaltem Aceton, Essigäther und besonders Chloroform, sehr schwer in kaltem Ligroin. $[\alpha]_D^{21} = +11,53^\circ$ (in Acetylentetrachlorid, 0,2486 g Substanz, Gesamtgewicht 4,2302 g, spez. Gewicht 1,5636, $\alpha = +1,06^\circ$, 1-dm-Rohr). Beim längeren Kochen mit Fehlingscher Lösung tritt Mißfärbung ein. Wird von Baryt und Methylalkohol leicht angegriffen.

Triacetyl-d-glucose-thiourethan-6-bromhydrin.²⁾

Mol.-Gewicht: 456, 18.

Zusammensetzung: $C_{15}H_{22}O_8BrNS$.

Darstellung: Kocht man 5 g Aceto-rhodan-glucose-bromhydrin mit 50 ccm Alkohol 1 Stunde am Rückflußkühler, so scheiden sich beim Erkalten der kaum gefärbten Lösung dünne, seidglänzende Blättchen aus, die nach einigem Aufbewahren in Eis abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden. Ausbeute 4,6 g oder 83% der Theorie an fast reinem Triacetyl-d-glucose-thiourethan-6-bromhydrin.

Physikalische und chemische Eigenschaften:

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+1,28^\circ \cdot 3,0305}{1,5880 \cdot 0,2381} = +10,27^\circ.$$

Die Substanz schmilzt bei 128—129° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie krystallisiert aus Alkohol in dünnen, seidglänzenden Blättchen. Sie löst sich etwas in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol, heißem Essigäther, kaltem Aceton und besonders in Chloroform und Benzol, sehr schwer in kaltem Ligroin. Beim längeren Kochen mit Fehlingscher Lösung tritt Mißfärbung und Bildung eines schmutziggrünen Niederschlages ein.

Synthetische Glucoside aus Thiourethanen.³⁾

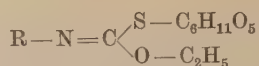
Man konnte erwarten, aus den Silberverbindungen der Thiourethane durch Umsetzung mit Acetobromglucose zu Tetraacetylglucosiden zu gelangen, die sich von hypothetischer Imino-thiokohlensäure ableiten, und die den acylierten Zuckerrest am Schwefel gebunden ent-

¹⁾ Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1377—1393 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2051.

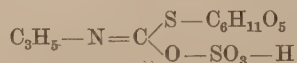
²⁾ E. Fischer, Burckhardt Helferich u. Paul Ostmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 885 [1920].

³⁾ Wilhelm Schneider, Douglas Clibbens, Gustav Hüllweck u. Werner Steibelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1258 [1914].

halten. — Die Verseifung der Acetylgruppen könnte dann zu synthetischen Thiourethan-glucosiden der allgemeinen Formel



führen, die in ihrer Konstitution der Gadamerischen Formel für das Sinigrin :



entsprechen würde.

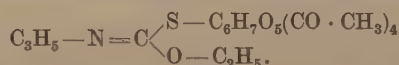
Tatsächlich konnten auf diesem Wege die Tetraacetylverbindungen der Glucoside des Allylthiourethans, des Thiourethans vom Cheirolin und des Benzylthiourethans synthetisch gewonnen werden. — Die Verwendung eines gemeinsamen Lösungsmittels für Silbersalz und für Acetobromglucose war für das Gelingen der Synthese wesentlich; als solches erwies sich besonders brauchbar Chloroform. — Es gelang aber bis jetzt nicht, die acetylfreien Glucoside in einwandfreiem reinem Zustand zu isolieren. Nur in dem Falle des Cheirolins konnte ein amorphes, übrigens ziemlich reines Produkt erhalten werden. In den beiden anderen Fällen konnte nach der Verseifung mit Barytwasser sowohl als durch alkoholisches Ammoniak nur amorphe, durch Zersetzungsprodukte stark verunreinigte Präparate erhalten werden, die stets zu reich an Schwefel waren.

Die große Unbeständigkeit der freien Glucoside veranlaßte die Verfasser, den Verlauf der Zersetzung zu verfolgen. Bei der Verseifung des Tetraacetylallylthiourethan-glykosids durch Barytwasser wurde das Auftreten von Benzylurethan: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$ beobachtet. — Es war also wahrscheinlich, daß die Glykoside primär in schwefelfreie Urethane (nach Umlagerung aus ihrer Pseudoform) einerseits und eine schwefelhaltige Zucker-Verbindung, die Thioglucose, andererseits zerfallen, gemäß dem Schema:



In der Tat wurde gefunden, daß der Schwefelgehalt sich in dem ätherunlöslichen zuckerhaltigen Anteil anreicherte, und aus dem Verseifungsprodukt des Tetraacetylallylthiourethan-glykosids mit alkoholischem Ammoniak konnte durch Umlösen aus Alkohol eine amorphe, stickstofffreie Verbindung erhalten werden, deren Schwefelgehalt auf die Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ stimmte. — Weiter konnte aus sämtlichen, durch alkoholisches Ammoniak aus den drei Tetraacetyl-glykosiden erhaltenen Verseifungsprodukten eine Silberverbindung isoliert werden, die in allen drei Fällen offensichtlich die gleiche war und sich durch ihre Eigenschaften und Elementarzusammensetzung als das Silbersalz der Thioglucose: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5-\text{S}-\text{Ag}$ erwies. Daß die Ausbeute an dem Silbersalz in allen Fällen eine recht geringe war, ist leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, daß nicht unter Luftabschluß gearbeitet wurde und daher zu erwarten war, daß die zunächst entstandene Thioglucose sich zum größten Teil unter dem Einfluß des alkoholischen Ammoniaks zu ihrem Disulfid oxydieren würde.

Tetraacetyl-allylthiourethan-glucosid.



Darstellung: Man bereitet zunächst das Silbersalz des Allyl-thiocarbaminsäure-äthylesters. — Man löst Allyl-thio-carbaminsäure-äthylester in Alkohol und versetzt mit einem Molekül einer ebenfalls zuvor mit Alkohol versetzten ammoniakalischen Silberlösung (ohne Ammoniaküberschuß). Das Silbersalz scheidet sich zunächst als fast weißes, bald eine gelbliche Färbung annehmendes, voluminöses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver ab, das durch Absaugen und Abpressen auf Tontellern von der Mutterlauge getrennt und im Vakuumexsiccator getrocknet wird.

25 g frisch bereitetes Silbersalz des Allyl-thiocarbaminsäure-äthylester¹⁾ werden in möglichst wenig Chloroform gelöst und mit einer konz. Lösung von 40 g Acetobromglucose in Chloroform gemischt. Die Mischung wird darauf in etwa 10 Reagiergläser verteilt und das Chloroform möglichst rasch über freier Flamme verdampft. Sobald der größte Teil des Chloroforms ver-

¹⁾ W. Schneider u. G. Hüllweck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2963 [1912].

dampft ist, färbt sich die zuvor dunkelgelbe Lösung bei weiterem Erhitzen plötzlich heller, und kurz darauf tritt eine momentan in der ganzen Masse des Sirups erfolgende Abscheidung von zunächst hellgelben, bald graubraun werdenden Bromsilber ein. Die Temperatur der Masse beträgt in diesem Augenblick etwa 150—200°. Man unterbricht jetzt rasch das Erhitzen, läßt bis auf etwa 30—40° erkalten und behandelt die Masse mit Äther, wobei der Sirup in Lösung geht. Nun wird vom Bromsilber abfiltriert und die vereinigten ätherischen Auszüge auf dem Wasserbade eingedampft. Der sirupöse Rückstand wird dann zur Entfernung von Resten Äther und flüchtigen Nebenprodukten der Reaktion (Isonitril) kurze Zeit im Vakuum auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten erstarrt der Sirup zu einer gelblichen, von ölicher Mutterlauge durchtränkten Krystallmasse. Zur Isolierung des krystallisierten Anteils wird die Masse mit niedrig siedendem Ligroin ausgekocht, bis die Flüssigkeit sich trübt, was nach ungefähr 3 Stunden eintritt. Es wird rasch durch ein mit Ligroin befeuchtetes Filter gegossen und die sich beim Erkalten schnell ölig trübende Lösung bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit hat sich das Öl zum größten Teil in lange, farblose, büschelförmig gruppierte Nadeln verwandelt. Die Krystalle werden isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 18 g, d. h. etwa 48% der Theorie. Dieses Rohprodukt wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus sehr wenig Alkohol gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Man erhält so rein weiße Nadeln, die, sorgfältig getrocknet, bei 99° schmelzen. Das Tetraacetyl-glucosid ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leichter löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Methylalkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Beim Kochen mit alkalischer Bleilösung liefert es langsam Bleisulfid und ebenso färbt es Fehlingsche Lösung beim Kochen langsam schwarz durch Bildung von Schwefelkupfer.

Das Drehungsvermögen in Äthylalkohol ist für $c = 3,8890$, $[\alpha]_D^{18} = -17,92^\circ$. Das Drehungsvermögen in Acetylentetrachlorid ist für $c = 1,7160$, $[\alpha]_D^{18} = -1,46^\circ$.

Verseifung des Tetraacetyl-allylthiourethan-glucosids. a) Durch Barytwasser. Beim Schütteln mit Barytwasser nach E. Fischer und Raske¹⁾ geht die Acetylverbindung nach 5 Stunden glatt in Lösung. Ob nun nach dieser Zeit schon aufgearbeitet wird oder erst nach eintägigem Stehen der Verseifungslösung, in keinem Falle gelang es, das Glucosid von dem beigemengten Bariumacetat ohne Zersetzung der Hauptmenge zu trennen. Durch Eindampfen der vom überschüssigen Baryt befreiten Lösung bei 30° im Vakuum wurde zwar ein völlig geruchloser, stark bitter schmeckender Sirup erhalten, der beim Auskochen mit Alkohol sich aber unter Gelbfärbung und Entwicklung übelriechender Dämpfe zersetzte. Auch Eingießen der konzentrierten wässrigen Lösung in Alkohol oder umgekehrt von Alkohol in die Glucosidlösung führte nicht zum Ziel. Stets fiel das Glucosid als klebriges Harz mit dem Bariumacetat aus, ob der Alkohol kalt oder warm angewendet wurde. Ebenso trat Zersetzung ein, als das scharf getrocknete und pulverisierte Gemisch mit heißem Alkohol am Soxhlet zu extrahieren versucht wurde.

b) Durch alkoholisches Ammoniak²⁾. Beim Einleiten von Ammoniak in eine mit Eis gekühlte Suspension des Tetraacetyl-glucosids in absolutem Alkohol ging die Verbindung alsbald völlig in Lösung. Es wurde nun bei verschiedenen Versuchen die Lösung bei 0° 5 Stunden bis 3 Tage stehen gelassen. Darauf wurde das Ammoniak im Vakuum abgesaugt und der Alkohol ebenfalls unter vermindertem Druck bei etwa 30° abdestilliert. Es hinterbleibt ein farbloser, aus keinem Lösungsmittel krystallisierender, stark bitter schmeckender Sirup. Zur Trennung des Glucosids vom beigemengten Acetamid wurde in wenig Alkohol aufgenommen und vorsichtig mit trockenem Äther gefällt. Es schieden sich farblose amorphe Flocken ab, die abgesaugt, mit Alkoholäther gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurden.

Man erhält so ein farbloses, eher schwach süßlich als bitter schmeckendes amorphes Pulver, das ebenfalls in keiner Weise zum Krystallisieren veranlaßt werden konnte. Das Präparat enthielt zwar annähernd den für das Glucosid berechneten Schwefelgehalt, aber viel zu wenig Stickstoff, nämlich in verschiedenen Fällen 1,89%, 2,29% und 1,66% anstatt, wie für das Glucosid zu erwarten, 4,56%. Der größere Teil des Glucosids mußte also bei der Verseifung durch alkoholisches Ammoniak zersetzt worden sein, derart, daß der stickstoffhaltige Komplex in ätherlösliche Form übergeführt worden war, der Schwefel aber mit dem Zuckerkomplex zusammen durch den Äther ausfällbar blieb. Auch die Verseifung in nur schwach ammoniak-

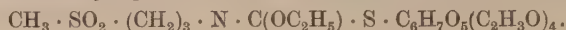
¹⁾ Emil Fischer u. Karl Raske, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1465 [1909].

²⁾ E. Fischer u. Helferich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 210 [1914].

lischem Methylalkohol führte zu keinem anderen Ergebnis, so daß es wohl aussichtslos erscheint, das acetylfreie Thiourethan-glucosid überhaupt rein darzustellen.

Für $c = 0,9065$ wurde gefunden $[\alpha]_D^{20} = -52,4^\circ$.

Tetraacetyl-glucosid aus Cheirolin-thiourethan.



Äquivalente Mengen von Silbersalz des Methylsulfonpropyl-thiocarbaminsäure-äthylesters¹⁾ und von Acetobromglucose werden je in möglichst wenig Chloroform gelöst und die beiden Lösungen gemischt. Darauf wird in einem Becherglase das Chloroform über freier Flamme recht rasch abgedampft. Ist fast alles Chloroform entwichen, so setzt in dem zurückbleibenden Sirup plötzlich die Reaktion unter Abscheidung von gelblichem Bromsilber ein. Man entfernt nun die Heizflamme und läßt auf 30—40° erkalten. Die zähe Reaktionsmasse wird nun mehrmals mit Äther ausgekocht und die ätherische Lösung vom Bromsilber abfiltriert. Die vereinigten ätherischen Extrakte werden, wenn nötig, etwas eingengt, worauf dann das Tetraacetyl-glucosid in der Kälte langsam auskrystallisiert. Beim weiteren Einengen der ätherischen Mutterlauge werden noch weitere Krystallisationen erhalten. Die Ausbeute beträgt aus 33,3 g angewandten Silbersalzes 13,8 g Acetylglucosid, das sind etwa 25% der Theorie.

Die Verbindung wird aus Äther nochmals umkrystallisiert. Sie krystallisiert in büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmelzpunkt 113°. Sie ist leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in kaltem, ziemlich leicht löslich in Methylalkohol, schwer löslich in Äther und in Wasser. Gegenüber alkalischer Bleilösung und Fehlingscher Lösung verhält es sich genau so wie das Tetraacetyl-allylthiourethanglucosid.

Zur optischen Bestimmung diente die Lösung in Acetylentetrachlorid. Für $c = 2,7345$ wurde beobachtet im 2-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht $\alpha = -0,255^\circ$. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -4,66$.

Verseifung des Tetraacetyl-glucosids aus Cheirolin-thiourethan. 6,7 g Tetraacetyl-glucosid werden in einem Liter absoluten Alkohols gelöst und die Lösung in Eiswasser auf 0° abgekühlt. Dann wird unter fortdauernder äußerer Kühlung trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei geht das in der Kälte zum Teil wieder ausgeschiedene Acetylglucosid nach einigen Stunden wieder völlig in Lösung. Die Lösung wird nun drei Tage bei 0° stehen gelassen, dann das Ammoniak im Vakuum abgesaugt und die Lösung unter vermindertem Druck solange eingengt, bis am Rande des Kolbens sich eine weiße Substanz eben abzuschneiden beginnt. Durch Zusatz von viel trockenem Äther wird das Glucosid als farblose, amorph-flockige Masse abgeschieden. Sie wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt nur 1,1 g. Eine weitere Menge von 0,4 kann aus den stark eingengten Mutterlaugen durch erneuten Zusatz von Äther gewonnen werden.

Das Präparat stellt ein an der Luft rasch durch Wasseranziehung zerfließendes Pulver dar, das aus keinem Lösungsmittel krystallisiert erhalten werden konnte. Es ist von bitter-süßlichem Geschmack und sehr stark linksdrehend. Die Elementaranalyse lieferte auf das acetylfreie Glucosid stimmende Werte. Trotzdem ist es fraglich, ob das Glucosid wirklich in ganz reinem unzersetzten Zustande vorlag.

Zur optischen Bestimmung diente die Lösung in Wasser.

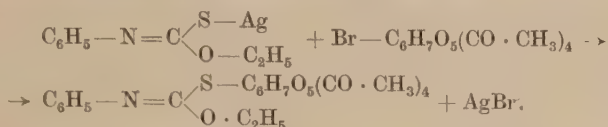
0,0514 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 1,3376 g, $d_4^{20} = 1,014$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 22° für Natriumlicht $\alpha = -4,55^\circ$. Mithin $[\alpha]_D^{22} = -116,77^\circ$.

Versetzt man die wässrige Lösung des beschriebenen Verseifungsproduktes mit ammoniakalischer Silberlösung, so tritt auch hier allmählich Schwärzung und Silberspiegel auf. Aus der frisch bereiteten Mischung fällt Alkoholzusatz nicht sofort, sondern erst im Laufe von einigen Stunden ein gleiches, amorph-flockiges Silbersalz aus, wie es aus dem Verseifungsprodukt des Tetraacetyl-allylthiourethan-glucosids erhalten worden war. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und fällt daraus auf Zusatz von Alkohol und etwas Ammoniak wieder in Flocken aus. Bei etwa 80° zersetzt es sich, in trockenem Zustande erhitzt, unter Schwärzung. Beim Kochen der wässrigen Lösung entsteht Schwefelblei und Silberspiegel. 24 Stunden im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet, lieferte es Analysenzahlen, die sich denen für Thioglucose-silber berechneten nähern. Die Ausbeute war etwas besser als im vorerwähnten Falle; aus 0,9 g wurden 0,24 g der Silberverbindung erhalten.

¹⁾ Wilhelm Schneider u. Werner Steibelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1254 [1914].

Phenyl-thiourethanglucosid.

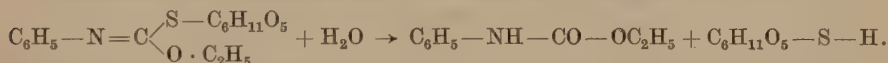
Phenyl-thiourethan-Silber reagiert mit Acetobromglucose ebenfalls unter Bildung eines Tetraacetyl-thiourethanglucosids¹⁾ nach folgender Gleichung:



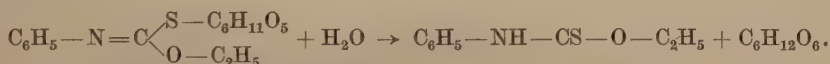
Bei der Verseifung der Acetylgruppen mit Barytwasser zerfällt das daraus primär entstehende Phenyl-thiourethan-d-glucosid unter der Einwirkung des wässerigen Alkalis ähnlich der oben beschriebenen Thiourethanglucoside in Phenylurethan und Zersetzungsprodukte der Thioglucose.

Führt man jedoch die Verseifung mittels alkoholischen Ammoniaks durch, so erhält man ein sirupöses Reaktionsprodukt, das neben Acetamid unzersetztes **Phenyl-thiourethan-d-glucosid** enthält. Es ist noch nicht gelungen, die Verbindung in krystallisiertem Zustand zu gewinnen, obwohl es eine bei vollkommenem Abschluß von Wasser ganz beständige Verbindung ist.

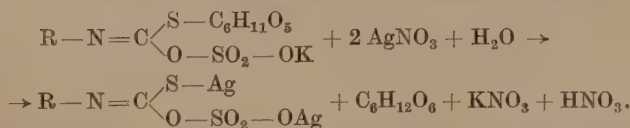
Besonderes Interesse bietet die Zersetzung, welche das Phenylthiourethan-d-glucosid unter dem Einfluß von Wasser und Säuren erleidet. — Es nimmt in dieser Beziehung ebenso wie hinsichtlich seiner Beständigkeit eine Mittelstellung ein zwischen den bisher synthetisierten Thiourethan-glucosiden einerseits und den natürlichen Senfölgucosiden (Sinigrin und Glucocheirolin) andererseits. — Während die am Stickstoff aliphatisch substituierten Thiourethanglucoside unter Bildung von Urethanen und Thioglucose zerfallen, ist bisher für die Senfölgucoside nur eine Spaltung in Glucose einerseits, Senfö (oder dessen Zersetzungsprodukte) und Kaliumbisulfat andererseits beobachtet worden. — Die Hydrolyse des Phenyl-thiourethan-d-glucosids verläuft nun nebeneinander in zwei Richtungen, einmal ebenfalls unter Bildung von Phenylurethan und Thioglucose im Sinne folgender Gleichung:



Gleichzeitig zerfällt aber das Glucosid unter Ablösung des Schwefels vom Zucker, wobei dann Phenylthiourethan zurückgebildet wird. — Die Reaktion vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Die Verwandtschaft des synthetischen Phenyl-thiourethan-d-glucosids mit den natürlichen Senfölgucosiden kommt besonders deutlich in seinem Verhalten gegen Silbernitrat zur Geltung. — Dabei werden die Senfölgucoside unter Bildung von Senfölsilbersulfaten neben (Glucose gespalten²⁾), ein Vorgang, der folgendermaßen schematisch formuliert werden kann:

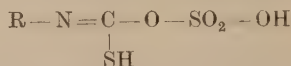


Das Phenyl-thiourethan-d-glucosid liefert bei der gleichen Behandlung einerseits das Silbersalz der Thioglucose, das sich direkt unter Entbindung von freier Salpetersäure aus der alkoholisch-wässerigen Reaktionsflüssigkeit abscheidet, andererseits bildet es auch Phenylthiourethansilber zurück, das erst nach Abstumpfung der Salpetersäure durch einen Überschuß von Ammoniak zur Abscheidung gelangt. Die Rückbildung des Phenyl-thiourethansilbers ist mit der Entstehung der Senfölsilbersulfate in Parallele zu stellen, nur daß diese

¹⁾ Wilhelm Schneider u. Douglas Clibben, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2218 [1914].

²⁾ Gadamer, Archiv d. Pharmazie **235**, 47 [1897]. — W. Schneider u. L. A. Schütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 2634 [1913].

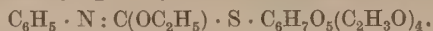
infolge der saureren Natur der Sulfhydrylgruppe in den ihnen zugrunde liegenden hypothetischen Säuren



sich schon in den sauren Lösungen bilden können.

Bemerkenswert ist die Widerstandsfähigkeit des Phenyl-thiourethan-d-glucosids gegen Myrosin.

Tetraacetyl-phenyl-thiourethan-d-glucosid.



Das zur Synthese dieser Verbindung notwendige Silbersalz des Phenyl-thiourethans wird nach der Vorschrift von Liebermann¹⁾ hergestellt. Es unterscheidet sich von den Silbersalzen anderer Thiourethane durch seine geringe Löslichkeit in Chloroform, sogar bei dessen Siedetemperatur. Leicht löst es sich beim Erwärmen mit höher siedenden Halogen-Kohlenwasserstoffen wie Brombenzol und Tetrachlor-acetylen, aus denen es sich beim Erkalten in kleinen Nadeln abscheidet, die bei 206° (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung löst sich ferner etwas in siedendem Benzol, ziemlich leicht in siedendem Toluol, sehr leicht in siedendem Xylol. In Alkohol, Äther und Wasser ist sie unlöslich.

20 g Phenyl-thiourethan-Silber werden in 200 cem kochendem Xylol gelöst und mit einer heißen Lösung von 28,6 g β -Aceto-bromglucose in 100 cem Xylol vermischt. Nach etwa $\frac{3}{4}$ stündigem Kochen im Ölbad wird vom abgeschiedenen Bromsilber heiß abfiltriert. Beim Erkalten scheidet sich das Tetraacetylphenyl-thiourethan-d-glucosid direkt in farblosen Krystallen aus, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden. Die Ausbeute beträgt 22 g Acetylglucosid vom Schmelzpunkt 158° entsprechend 62% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die reine, aus heißem Alkohol umkrystallisierte Verbindung schmilzt scharf bei 159° (unkorr.). Sie ist in Wasser unlöslich, ebenso in kaltem Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol und Alkohol, löst sich aber leicht in Äther, Chloroform und in heißem Alkohol und Xylol. Gegen alkalische Bleilösung und Fehlingsche Lösung verhält es sich ebenso wie die anderen, bisher beschriebenen Acetylthiourethan-glucoside²⁾.

Zur optischen Bestimmung wird die Lösung in Acetylentetrachlorid verwandt.

Für $c = 4,4650$ wird erhalten $[\alpha]_D^{25} = -2,46^\circ$.

Verseifung des Tetraacetyl-phenyl-thiourethan-d-glucosids. a) Durch Barytwasser: Die Einwirkung von Barytwasser allein auf das Tetraacetylglucosid verläuft außerordentlich langsam, etwas beschleunigt wird sie durch Zusatz von wenig Alkohol zu der Suspension des Acetylglucosids. 5 g Acetylverbindung wurden zwei Tage lang mit einer Lösung von 16 g krystallisiertem Barythydrat in 200 cem Wasser und 100 cem Alkohol geschüttelt. Die danach klar gewordene Lösung wird durch Behandeln mit Kohlensäure vom Barytüberschuß befreit und unter vermindertem Druck bei 30° eingengt. Nachdem der Alkohol abdestilliert war, schied sich ein braunes, ätherlösliches Öl aus. Die ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten etwa 0,7 g des dunklen Öles, das nach mehrtägigem Stehen krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden aus niedrig siedendem Ligroin umkrystallisiert. Sie waren schwefelfrei und schmolzen scharf bei 52° (unkorr.), bestanden demnach aus Phenylurethan. Die ausgeätherte wässrige Mutterlauge der Verseifung entwickelte beim Ansäuern Schwefelwasserstoff, der offenbar durch Zersetzung der primär wohl entstehenden Thioglucose durch das Alkali entstanden war.

b) Durch alkoholisches Ammoniak. 5 g Acetylglucosid werden in 400 cem heißem absolutem Alkohol gelöst und die Lösung nach dem Abkühlen auf 0° mit trockenem Ammoniakgas unter Abschluß von Feuchtigkeit gesättigt. Das durch die Abkühlung zunächst feinkrystallinisch abgeschiedene Acetylglucosid ging danach bei gelegentlichem Umschütteln im Laufe von einigen Stunden klar in Lösung. Die Lösung blieb nun zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen und wurde darauf an der Vakuumpumpe von gelöstem Ammoniak befreit. Nach dem Abdampfen des Alkohols unter niedrigem Druck blieb ein sirupöser Rückstand, aus welchem auf keine Weise ein krystallisiertes Produkt erhalten werden konnte. Der alkoholfreie Sirup ist

¹⁾ Liebermann, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **207**, 142 [1881].

²⁾ Wilhelm Schneider, Douglas Clibbens, Gustav Hüllweck u. Werner Steibelt, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **47**, 1261 [1914].

in Äther unlöslich, wird aber von wenig Alkohol sehr leicht gelöst. In dieser konzentrierten alkoholischen Lösung ruft jedoch selbst ein großer Zusatz von Äther keine nennenswerte Abscheidung hervor. In Wasser löst sich der Sirup leicht und, wenn er frisch bereitet oder unter peinlichem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit aufbewahrt wurde, vollkommen klar auf. Es geht daraus hervor, daß der Sirup neben Acetamid nur vollkommen unzersetztes Phenyl-thiourethan-d-glucosid enthält, da sonst wasserunlösliche Zersetzungsprodukte zu beobachten sein müßten. Im Polarisationsapparat erwies sich der Sirup als rechtsdrehend.

Hydrolyse des Phenyl-thiourethan-d-glucosids. Die klare wässrige Lösung des sirupösen Acetamid-glucosid-Gemisches trübt sich beim Stehen bei Zimmertemperatur allmählich unter Abscheidung einer öligen Emulsion, die sich nach einigen Stunden absetzt. Bei längerem Stehen krystallisiert aus der über dem Öl stehenden wässrigen Lösung in geringer Menge Phenyl-thiourethan vom Schmelzpunkt 72° (unkorr.) aus. Das Öl besteht, wie der folgende Versuch beweist, aus Phenyl-urethan, dessen Krystallisation durch einige geringe Beimengungen von Thiourethan verhindert wird.

Das sirupöse Verseifungsprodukt aus 5 g Tetraacetyl-phenylthiourethan-d-glucosid wurde in 100 ccm Wasser gelöst und 2 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die ölige Abscheidung wurde zusammen mit der krystallisierten in Äther aufgenommen. Der Äther hinterließ beim Abdunsten etwa 1,5 g eines öligen Rückstandes, der in etwa 100 ccm 80 proz. Alkohol gelöst wurde. Durch Zusatz einer ausreichenden Menge ammoniakalischer Silberlösung wurde das Phenyl-thiourethan als Silbersalz, das allmählich in Nadelchen auskrystallisierte, abgeschieden. Es schmolz bei 206° (unkorr.), und seine Menge betrug 0,3 g entsprechend etwa 0,11 g Phenylthiourethan. Die alkoholische Mutterlauge wurde unter vermindertem Druck vom Alkohol befreit, der Rückstand mit Äther aufgenommen, getrocknet und durch Abtreiben des Äthers isoliert. Es wurden so erhalten etwa 1,3 g eines Öles, das beim Animpfen mit einem Kryställchen Phenylurethan rasch krystallinisch erstarrte. Die Krystallmasse wurde aus Petroläther umkrystallisiert und die Verbindung durch ihren Schmelzpunkt als Phenyl-urethan identifiziert. In der ursprünglichen, wässrigen, durch Äther von Urethan und Thiourethan befreiten Glucosidlösung, konnte durch Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung und viel Alkohol die Anwesenheit von Thioglucose als dem Phenylurethan entsprechendes Spaltprodukt nachgewiesen werden, deren Silbersalz in Wasser leicht löslichen Flocken abgeschieden wurde.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren verläuft die Hydrolyse des Phenyl-thiourethan-d-glucosids ähnlich, nur viel rascher. Allerdings scheint dabei das Phenyl-thiourethan in vorwiegender Menge zu entstehen, denn das erhaltene wasserunlösliche Öl erstarrte beim Erkalten rasch zu Krystallen, die direkt bei $70-71^{\circ}$ schmolzen. Die Richtung, nach welcher das Phenyl-thiourethan-d-glucosid vorwiegend hydrolytisch gespalten wird, hängt danach ganz augenscheinlich von der Reaktion seiner wässrigen Lösung ab. In alkalischer Lösung (siehe Barytverseifung) wurde nur Phenylreaktion als zuckerfreies Spaltprodukt beobachtet. In wässriger Lösung entstehen als solche Urethan und Thiourethan nebeneinander, in saurer endlich vorwiegend das Phenylthiourethan¹⁾.

Das Senfölgucoside spaltende Enzym Myrosin ist bemerkenswerterweise auf das Phenyl-thiourethan-d-glucosid ohne merklichen Einfluß. Bei zwei Parallelversuchen, bei denen gleiche Mengen des Glucosids unter sonst gleichen Bedingungen einmal ohne, das andere Mal mit Zusatz von Myrosinlösung der Hydrolyse durch Wasser überlassen wurden, waren die Mengen der von Zeit zu Zeit durch Äther extrahierbaren öligen Zersetzungsprodukte quantitativ gleich.

Verhalten des Phenyl-thiourethan-d-glucosids gegen Silbernitrat. Das Verseifungsprodukt von Tetraacetyl-phenyl-thiourethan-d-glucosid wurde in 100 ccm 80 proz. Alkohol gelöst und mit 16 ccm Silbernitratlösung (1 : 10) versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich das Thioglucose-Silber als amorphes braunes Pulver ab. Zur Vollendung der Reaktion blieb die Flüssigkeit 4 Stunden im Eisschrank stehen. Danach wurde das abgeschiedene Pulver über einer Schicht Kieselgur abgesaugt, mit 80 proz. Alkohol ausgewaschen und dann in 200 ccm Wasser gelöst. Die dunkelbraune Lösung wurde von Kieselgur abfiltriert und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Abfiltrieren vom Schwefelsilberniederschlag wurde eine farblose wässrige Lösung erhalten, die an der Vakuumpumpe vom gelösten Schwefelwasserstoff vollständig befreit wurde. Auf Zusatz von 3 ccm einer ammoniakalischen Silber-

¹⁾ Das Sinigrin verhält sich bis zu gewissem Grade ähnlich. Durch Silbernitrat in wässriger (also durch freiwerdende Salpetersäure rasch sauer werdender) Lösung entsteht daraus nur Allylsenfölsilbersulfat und Glucose. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak entsteht aber eine, wenn auch kleine Menge Thioglucose als Zersetzungsprodukt dieses natürlichen Senfölgucosids.

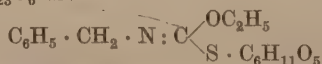
nitratlösung (1 : 10) schied sich das Thioglucose-Silber in gereinigter Form ab. Es bildete schneeweiße amorphe Flocken, die sich während des Absetzens kaum nennenswert gelblich färbten. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgossen, der Niederschlag nochmals mit 100 ccm 80 proz. Alkohol dekantiert und endlich abgesaugt. Das Präparat wurde zunächst 1 Tag lang im Vakuum über Phosphorpentoxyd, dann bei der Temperatur des Chloroformdampfes auf Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,46 g. Die so erhaltene Silber-thioglucose stellte ein schwach gelbliches, amorphes, sehr beständiges Pulver dar, das auch längeres Erhitzen auf 100° (Wasserdampf) ohne merkliche Veränderung vertrug. Im Schmelzpunktsapparat erhitzt, bräunte sie sich erst oberhalb 100° allmählich und schmolz nach vorheriger Schwärzung gegen 165°. Die größere Beständigkeit dieses Präparates ist darauf zurückzuführen, daß bei der Fällung der Thioglucose ein Überschuß von Silberlösung vermieden worden war; im Gegenteil, es war etwas zu wenig Silber angewandt worden. Auch in wässriger Lösung ist dieses Präparat ganz beständig, verträgt selbst kurzes Kochen, wobei nur sehr langsam intensivere Gelbfärbung eintritt. Eine Spur überschüssiger Silbersalzlösung bewirkte jedoch, daß sich sowohl die wässrige Lösung des Thioglucose-Silbers als auch die frische durch Alkohol daraus gefällte flockige Suspension schon bei Zimmertemperatur rasch unter Schwärzung zersetzte. Das Präparat ist vollkommen stickstofffrei, trotzdem wurde der Silbergehalt etwa 2% zu niedrig gefunden, während der Schwefelgehalt gut auf die Formel des Thioglucosesilbers stimmte. Dieses Ergebnis läßt sich wohl am einfachsten so erklären, daß die Silberverbindung etwas freie Thioglucose (oder etwas daraus entstandenes Disulfid) adsorbiert und mitgerissen hat.

Das vom rohen Thioglucose-silber abfiltrierte, ursprüngliche Silbernitrat enthaltende Reaktionsgemisch wurde mit einem Überschuß an Ammoniak versetzt. Als bald schieden sich in reichlicher Menge Krystalle des Phenyl-thiourethan-Silbers aus, die durch ihre Löslichkeitsverhältnisse und ihren Schmelzpunkt identifiziert wurden. Es geht daraus hervor, daß in Gegenwart von Silbernitrat der Zerfall des Phenyl-thiourethan-d-glucosids in den beiden möglichen Richtungen vor sich geht.

Benzyl-thiourethan-glucosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 357,33.

Zusammensetzung: $C_{16}H_{23}O_5NS$.



Bildung: Bei der Verseifung des Tetraacetylbenzyl-thiourethan-glucosids mit Baryt oder durch alkoholisches Ammoniak. Konnte nicht rein erhalten werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gibt mit Ammoniak in alkoholisch-wässriger Lösung Thioglucose-silber.

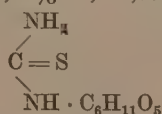
Schmilzt scharf bei 126°. $[\alpha]_D^{25} = -3,49^\circ$ (in Acetylentetrachlorid, $c = 4,588$, $\alpha = 0,32^\circ$, 2-dm-Rohr). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol. In Äther und Ligroin schwer löslich, leicht in Benzol, Chloroform, Acetylentetrachlorid.

Derivate: Tetraacetyl-benzylthiourethan-glucosid¹⁾ $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : C(OC_2H_5)_4 \cdot S \cdot C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_4$. Darstellung: 7,8 g Benzyl-thiourethansilber werden in 30 ccm Chloroform gelöst mit einer Lösung von 10,6 g Acetobromglucose in 20 ccm Chloroform gelöst. Das Lösungsmittel wird rasch verdünnt und weiter erhitzt, bis die Reaktion unter Abscheidung von Silberbromid eintritt. Der breiige Rückstand wird mit 100 ccm Alkohol ausgekocht, heiß filtriert. Beim Erkalten krystallisiert die Verbindung in einer Ausbeute von 42% der Theorie aus.

Thiocarbamid-glucose.²⁾

Mol.-Gewicht: 238,2.

Zusammensetzung: 35,26% C, 5,92% H, 11,76% N, 13,46% S. $C_7H_{14}O_5N_2S$.



¹⁾ Wilhelm Schneider, Douglas Clibbens, Gustav Hüllweck, Werner Steibelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1258—1269 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1907.

²⁾ Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1377—1393 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2051.

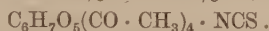
Darstellung: 20 g Tetraacetyl-rhodan-glucose werden mit 400 cem trockenem Methylalkohol, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt ist, übergossen, wobei sofort eine klare Lösung entsteht. Nach 3stündigem Stehen wird unter vermindertem Druck bei 20° verdampft, wobei ein krystallinischer Rückstand bleibt. Um alles Ammoniak zu entfernen, wird es nochmals mit 50 cem Methylalkohol übergegossen, abdestilliert, dann mit 100 cem Alkohol durchgerieben und abgesaugt. Ausbeute 85% der Theorie. Zur völligen Reinigung löst man in 40 cem warmem Wasser und fügt 1 l Alkohol zu, wodurch rasch Krystallisation eintritt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopische Krystalle. Es färbt sich beim Erhitzen von etwa 210° ab, und zersetzt sich gegen 215—216° (korr.); $[\alpha]_D^{20} = -35,73^\circ$ (in Wasser, 0,2562 g Substanz, Gesamtgewicht 2,8428 g. Spez. Gewicht 1,0309, $\alpha = -3,32^\circ$, 1-dm-Rohr). Die wässrige Lösung reagiert schon in der Kälte durch Bildung von Schwefelkupfer.

Tetraacetyl-rhodan-glucose.¹⁾

Mol.-Gewicht: 389,23.

Zusammensetzung: 46,25% C, 4,92% H, 3,59% N, 8,24% S. $C_{15}H_{19}O_9NS$.



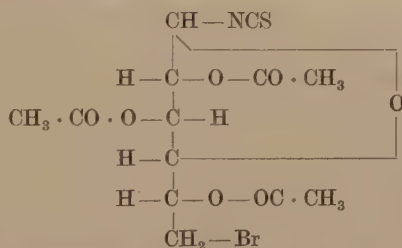
Darstellung: 20 g Rhodansilber, 50 g Aceto-bromglucose und 340 cem trocknes Xylol werden 20 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Man fügt dann wieder 10 g Rhodansilber zu, wiederholt diesen Zusatz nach weiteren 20 Minuten, erhitzt ebensolange und saugt ab. Beim Eingießen in 1½ l Petroläther entsteht eine krystallinische Ausscheidung. Ausbeute 82% der Theorie. Zur Reinigung wird aus 200 cem warmem Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Viersseitige, dünne, zentrisch gruppierte Platten. Der Schmelzpunkt liegt gewöhnlich bei 111,5—113° (korr.), höchstens 114°. $[\alpha]_D^{17} = +6,02^\circ$ (in Acetylentetrachlorid). Auffallenderweise haben die aus Chloroformlösung mit Ligroin gefällte Präparate eine negative Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -3,4^\circ$ bis $-8,5^\circ$. Wahrscheinlich findet eine Isomerisation statt. Sehr leicht löslich in Essigäther, Chloroform, Aceton, recht leicht in Benzol, ziemlich erheblich in kaltem Alkohol und Äther. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leichter beim Erhitzen, wobei sie erst schmilzt. In heißem Ligroin löst sie sich ziemlich, in kaltem ist sie fast unlöslich. Bei Erwärmen mit Fehlingscher Lösung tritt Mißfärbung ein (Schwefelkupfer).

Triacetyl-rhodanglucose-6-bromhydrin.²⁾

Mol.-Gewicht: 410,13.

Zusammensetzung: $C_{13}H_{16}O_7BrNS$.



Darstellung: 25 g Acetodibromglucose werden in 175 cem trockenem Xylol heiß gelöst und mit 11,5 g scharf getrocknetem Rhodansilber unter häufigem Schütteln 15 Minuten gekocht. Von den Silbersalzen wird heiß abgesaugt. Beim Einengen des Filtrats im Vakuum auf etwa 100 cem scheidet sich die Rhodanglucose krystallinisch ab; die Krystallisation wird durch Zugabe von etwa 250 cem Petroläther vervollständigt. Nach kurzem Aufbewahren in Eis wird abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Ausbeute 21 g oder 89% der Theorie. Zur Reinigung wird das farblose Produkt in 100 cem Chloroform unter Erwärmen gelöst. Beim allmählichen

¹⁾ Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1377—1393 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2051.

²⁾ E. Fischer, Burckhardt Helferich u. Paul Ostmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 884 [1920].

Zugeben von Petroläther scheidet sich das Triacetyl-rhodanglucose-6-bromhydrin in feinen, meist drusenartig verwachsenen Nadeln ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Triacetyl-6-brom-rhodanglucose schmilzt nach vorherigem Sintern bei $164,5^{\circ}$ (korr.). Sie ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Methylalkohol und heißem Benzol, etwas schwerer in Essigäther und Äther. In heißem Alkohol löst sie sich leicht und bildet bei längerem Kochen das weiter unten beschriebene Thiourethan. In Wasser ist sie sehr schwer löslich und fast unlöslich in Petroläther. Sie verändert Fehling'sche Lösung in der Kälte nicht, beim Erwärmen tritt Mißfärbung und Bildung eines schwarzen Niederschlages (von Schwefelkupfer) ein. Beim Erwärmen mit alkoholischem Alkali geht sie ziemlich rasch mit gelber Farbe in Lösung. Zur optischen Bestimmung dient die Lösung in Acetylen-tetrachlorid:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+1,43^{\circ} \cdot 4,8700}{1,5951 \cdot 0,2691} = +16,22^{\circ}.$$

Synthetische, stickstoffhaltige Glucoside.

Tetraacetyl-glucose-isocyanat.¹⁾

Mol.-Gewicht: 373,16.

Zusammensetzung: 48,24% C, 5,13% H, 3,75% N. $C_{15}H_{19}O_{10}N$.



Darstellung: 16,5 g Acetobromglucose werden in 80 ccm trockenem Xylol gelöst und mit fein zerriebenem, trockenem Silbercyanat auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln erhitzt. Nach ungefähr $\frac{3}{4}$ Stunden werden unter weiterem Erhitzen nochmals 3 g Silbercyanat zugegeben und diese Operation nach einer halben Stunde wiederholt. Nach 1 Stunde ist die Reaktion beendet. Es wird filtriert, das Filtrat in Petroläther gegossen. Das Produkt ist amorph und stellt ein Gemisch verschiedener Verbindungen dar. Aus der Mutterlauge scheiden sich bei längerem Stehen Krystalle aus; durch Einengen der Mutterlauge unter vermindertem Druck erhält man eine zweite Krystallisation. Die Gesamtausbeute beträgt 24% der Theorie. Zur Reinigung wird in heißem Essigester gelöst und mit Petroläther bis zur Trübung versetzt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dünne Prismen. Schmelzpunkt $117-118^{\circ}$ (korr.). $[\alpha]_D^{19} = -7,38^{\circ}$ (0,2203 g Substanz, Gesamtgewicht der Acetylentetrachloridlösung 3,6933 g, spez. Gewicht 1,567, $\alpha = -0,69^{\circ}$, 1-dm-Rohr). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol und Essigester, schwerer in Äther und warmem Ligroin. Es löst sich leicht in wässrigem Ammoniak. Nimmt beim Kochen 1 Mol. Alkohol auf.

Glucosecarbamid (Glucoseureid)¹⁾ (Bd. II, S. 332).

Mol.-Gewicht: 216,16.

Zusammensetzung: $NH_2-CO-NH-C_6H_{11}O_5$

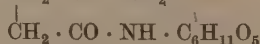
Darstellung: 2 g Tetraacetyl-glucose-isocyanat werden in 12 ccm wässrigem Ammoniak von 25% gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur 4 Stunden aufbewahrt, dann bei 50° und 12 mm Druck eingedunstet, der ölige Rückstand in wenig Wasser gelöst und im Exsiccator verdunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Alkohol verrieben. Ausbeute 75% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, sternförmig vereinigte Krystalle. Bei langsamem Erhitzen schmilzt die Substanz bei 207° (korr. 210°) unter Aufschäumen. $[\alpha]_D^{19} = -23,41^{\circ}$ in Wasser (0,1406 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 1,7878 g, spez. Gewicht 1,0267, $\alpha = -1,89^{\circ}$, 1-dm-Rohr¹⁾).

Succinamid-d-glucosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 278,16.

Zusammensetzung: 43,14% C, 6,52% H, 10,07% N. $C_{10}H_{18}O_7N_2$.



¹⁾ Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1377—1393 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2051.

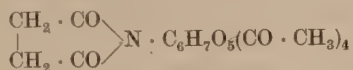
Darstellung: 10 g Tetraacetyl-succinimid-glucosid gelöst in 200 ccm warmem trockenem Methylalkohol wird bei 0° mit gasförmigem Ammoniak gesättigt. Nach 15 Stunden wird die Lösung durch Evakuieren bei 30° von Ammoniak befreit. Dabei scheiden sich weiße Krystalle aus (5,7 g). Sie werden zweimal mit wenig Wasser aufgenommen (17 ccm) und die Lösung mit 250 ccm Alkohol vermischt. Beim Reiben scheidet sich die Substanz sofort krystallinisch mit 2 Mol. Krystallwasser in einer Ausbeute von 63% der Theorie aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sternförmig angeordnete Prismen. Das wasserhaltige Glucosid schmilzt bei 88—90°, die bei derselben Temperatur dann wieder erstarrt und dann höher wieder schmilzt. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 192°. Über Schmelzpunktunregelmäßigkeiten siehe im Original. $[\alpha]_D^{19} = -17,40^\circ$ (in Wasser, 0,2422 g wasserfreie Substanz, Gesamtgewicht 2,8649 g, spez. Gewicht 1,0262, $\alpha = -1,51$, 1-dm-Rohr). Das Krystallwasser läßt sich bei 0,3 mm Druck und 20° in kurzer Zeit austreiben. Löst sich leicht in kaltem Wasser, ziemlich leicht in warmem Methylalkohol, schwerer in Äthylalkohol, sehr schwer in Aceton, gar nicht in Äther. Reduziert Fehlingsche Lösung nur allmählich.

Tetraacetyl-succinimid-d-glucosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 429,19.

Zusammensetzung: 50,33% C, 5,40% H, 3,26% N. $C_{18}H_{23}O_{11}N$.



Darstellung: Aus 26 g Succinimid-silber mit 50 g Aceto-brom-glucose in 300 ccm trockenem Xylol und dann nach 15 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade 300 ccm trockenes Chloroform. Nach kurzem Erhitzen wird von den Silbersalzen abgesaugt. Das Filtrat gibt mit 5 l Petroläther einen amorphen Niederschlag. Ausbeute 86,4% der Theorie. Es wird zweimal aus je 350 ccm Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, filzige Nadeln. Sintert im Capillarrohr von 195° ab und schmilzt bei 203—204° (korr.). $[\alpha]_D^{18} = +12,73^\circ$ (in Acetylentetrachlorid). Es ist in der Kälte in Alkohol und Wasser schwer, in der Hitze leichter löslich. Schwer löslich in Äther, leichter in Benzol und sehr leicht in Chloroform, Essigester und Aceton. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung, wird durch Mineralsäuren leicht hydrolysiert.

Methyl-epi-glucosamin.²⁾

Zusammensetzung und Konstitution: Die Base ist verschieden von dem Methyl-glucosamin von Hamlin³⁾. Der Name epi ist hier nicht im Sinne der Votočekschen Nomenklatur zu nehmen. Die bisher gemachten Erfahrungen lassen es vielmehr nicht ausgeschlossen erscheinen, daß die erste Wirkung des Ammoniaks auf das Methyl-glucosid-2-bromhydrin in der Abspaltung von Bromwasserstoff besteht, wodurch das Kohlenstoffatom 2 äthylenoxydartig mit einem anderen Kohlenstoffatom verbunden wird. Sekundär wird dann die eben gebildete Sauerstoffbrücke wieder durch weiteres Ammoniak gesprengt, wobei die Elemente der Base angelagert werden. — Dann kann aber die Öffnung des Ringes auch auf die Art erfolgen, daß die Aminogruppe an ein anderes Kohlenstoffatom, z. B. in Stellung 3, und dafür eine Hydrolyse an Kohlenstoff 2 tritt.

Bildung: Entsteht aus Methyl-glucosid-2-bromhydrin I und dem Methylglucosid-2-Chlorhydrin durch Ammoniak. Die Einwirkung erfolgt aber erst bei höherer Temperatur, am besten beim Erhitzen mit konzentrierter wässriger Ammoniaklösung auf 100°. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt selbst flüssiges Ammoniak kaum ein.

Darstellung: Methylglucosid-2-bromhydrin wird mit der 10fachen Menge wässrigem Ammoniak (25 Proz.) etwa 4 Stunden auf 90—100° erhitzt und dann die schwach gelb gefärbte Lösung verdampft. — Der Rückstand krystallisiert zum größten Teil und kann durch Lösen in heißem Alkohol und Abkühlen der eingedampften Flüssigkeit umkrystallisiert werden. — Aus-

¹⁾ Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1377—1393 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2051.

²⁾ Emil Fischer, Max Bergmann u. Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 540 [1920].

³⁾ M. L. Hamlin, Journ. of Amer. Chem. Soc. **33**, 766 [1911].

beute etwa 60% der Theorie. — In der Mutterlauge befinden sich neben etwas unverändertem Ausgangsmaterial noch leichter lösliche Stoffe, die nicht isoliert werden. — Die Krystalle sind das Hydrobromid des Methyl-epi-glucosamins. — Das freie Methyl-epi-glucosamin läßt sich leicht durch Behandlung der Salze mit Silbercarbonat herstellen. konnte jedoch bisher nicht krystallisiert erhalten werden. — Zu seiner Bereitung wird die Lösung von 1 g salzsaurem Salz in 10 ccm Wasser mit 2 g Silbercarbonat, das allmählich zugegeben wird, 1½ Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. — Die vom Silberniederschlag abfiltrierte Flüssigkeit scheidet beim Einleiten von Schwefelwasserstoff noch erhebliche Mengen Schwefelsilber ab. Nach Absaugen über reiner Tierkohle wird die Lösung unter vermindertem Druck verdampft und der rückständige Sirup zur vollständigen Entfernung des Wassers noch zweimal mit Alkohol eingedampft.

Physiologische Eigenschaften: Wird weder durch Emulsin noch durch Hefenauszug gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der chlor- und schwefelfreie Sirup ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Essigäther dagegen schwer und so gut wie unlöslich in Chloroform, Benzol, Petroläther usw. Mit alkoholischer Salzsäure gibt die Base sofort eine krystallinische Verbindung, die in Krystallform und Zersetzungspunkt dem salzsauren Salz vollkommen gleicht. Auch mit Eisessig geht sie eine krystallinische Verbindung ein, die in Wasser leicht löslich ist und sich aus Alkohol umkrystallisieren läßt. Sie fällt beim Abkühlen der alkoholischen Lösung in lanzettförmigen Krystallen. — Der Sirup destilliert beim Erhitzen im Reagensglas nur spurenweise und zersetzt sich zum größten Teil unter Verkohlung. Er reduziert die Fehlingsche Lösung nicht, wohl aber schwach nach Abrauchen mit konzentrierter Salzsäure. Gegen heiße 33 proz. Kalilauge scheint er beständig zu sein und färbt sich erst nach längerem Kochen gelb.

Derivate: Hydrobromid $C_{17}H_{18}O_5N \cdot HBr$. Mol.-Gewicht 274,1. Enthält 5,11% Stickstoff und 29,17% Brom. — Krystallisiert in Nadeln, schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 215° unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung. Es löst sich sehr leicht in Wasser, viel schwerer in Äthyl- und Methylalkohol und fast gar nicht in den übrigen organischen Solvenzien. Das Drehungsvermögen in wässriger Lösung beträgt:

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{-12,49 \cdot 2,0505}{1 \cdot 1,042 \cdot 0,1191} = -123,5^\circ.$$

Hydrochlorid $C_7H_{16}O_5Cl$. Mol.-Gewicht 229,64. — Enthält 15,44% Cl. Kann aus dem Hydrobromid durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Chlorsilber bereitet werden. — Es bleibt beim Verdampfen der Lösung krystallinisch zurück und ist in den oben beim Hydrobromid genannten organischen Lösungsmitteln noch schwerer löslich als das Hydrobromid. — Das Drehungsvermögen in wässriger Lösung beträgt:

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{-15,94 \cdot 1,6212}{1 \cdot 1,036 \cdot 0,1703} = -146,5^\circ.$$

Dasselbe Präparat wird erhalten, wenn das Methyl-glucosid-2-chlorhydrin mit der 10fachen Menge wässrigen Ammoniak 12—15 Stunden auf 100° erhitzt wird.

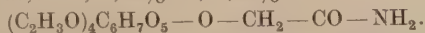
Tetraacetyl-methyl-epi-glucosamin $C_8H_7O_4(C_2H_3O)_3(NH \cdot CO \cdot CH_3)(O \cdot CH_3) = C_{15}H_{23}O_9N$. Mol.-Gewicht 361,27. — Enthält 3,88% Stickstoff. — Wird das salzsaure Salz des Methyl-epi-glucosamins mit frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und trockenem Pyridin bei Zimmertemperatur übergossen (je 6 g auf 1 g Salz), so tritt nach kurzem Schütteln starke Selbsterwärmung auf, und der größte Teil des Salzes geht in Lösung. — Der Rest löst sich bei weiterem, etwa einstündigem Schütteln gleichfalls. — Man läßt über Nacht stehen, verdampft dann den Überschuß aus einem Bade von 70° unter vermindertem Druck möglichst vollständig, nimmt den größtenteils krystallinischen Rückstand noch zweimal mit Alkohol auf und verdampft wieder. — Schließlich wird er mit sehr wenig Wasser in einen Scheidetrichter übergeführt, mit gesättigter Bicarbonatlösung schwach alkalisch gemacht und mit der 25—30fachen Menge Chloroform, bezogen auf die angewandte Substanz, ausgeschüttelt. — Dabei kommt das Chloroform in mehreren Portionen zur Anwendung. Nach Verdampfen der Chloroformauszüge wird der krystallinische Rückstand mit wenig Aceton aufgenommen und vorsichtig mit Petroläther gefällt. Die Ausbeute beträgt 92% der Theorie. — Schmilzt bei 188° ohne Zersetzung, destilliert bei höherer Temperatur und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Es löst sich auffallenderweise zu etwa 8% in kaltem Wasser. — In Methyl und Äthylalkohol, in Aceton und Chloroform ist es leicht löslich, weniger in Benzol, schwer in Äther und Petroläther, selbst beim

Erwärmen. — Durch rasche Fällung seiner Lösungen mit Petroläther kann man es in glänzenden kleinen Blättchen erhalten. — Größere und flächenreiche Krystalle werden durch langsames Verdunstenlassen der Chloroform- oder Acetonlösung gewonnen. — Die Krystalle sind rhombisch-bisphenoidisch; $a : b : c = 0,4279 : 1 : 0,3906$. — Das Acetat reduziert die Fehlingsche Lösung nicht. Mit Silbernitrat gibt es in wässriger Lösung keinen Niederschlag und in Benzol mit Salzsäuregas nur eine schwache Trübung.

Glykolamid-d-glucosid-tetraacetat.¹⁾

Mol.-Gewicht: 405,1.

Zusammensetzung: 47,38 C, 5,72% H, 3,46% N.



Darstellung: 7 g gepulvertes Glucosid-glykolsäureamid (Bd. VIII, S. 302) werden mit 20 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 20 g Pyridin bei Zimmertemperatur auf der Maschine geschüttelt und die geringe Selbsterwärmung durch zeitweise Kühlung gemäßigt. — Nach $\frac{1}{2}$ Stunde ist Lösung eingetreten. Die farblose Flüssigkeit bleibt bei gewöhnlicher Temperatur noch 24 Stunden stehen und wird dann in etwa 150 ccm Eiswasser gegossen. — In der klaren Lösung beginnt nach kurzer Zeit die Krystallisation konzentrisch angeordneter flacher Prismen, die nach mehrstündigem Stehen bei 0° abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen werden. — Ausbeute 9 g. — Da sich noch eine erhebliche Menge in der Mutterlauge befindet, so wird diese unter geringem Druck aus einem Bad von 30—35° verdampft, nach Zusatz von Wasser wieder verdampft und der krystallinische farblose Rückstand in sehr wenig warmem Alkohol gelöst. Nach Zugabe von viel Äther fallen beim Reiben farblose mikroskopische Nadeln (etwa 2 g) aus, so daß die Ausbeute auf etwa 90% der Theorie steigt.

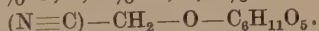
Physikalische und chemische Eigenschaften: Die lufttrockne Substanz enthält 1 Mol. Wasser. — Die wasserfreie Substanz schmilzt im Capillarrohr bei 135—136°. Manchmal ist die Verflüssigung nur teilweise, weil sofort wieder Krystallisation eintritt. Erst gegen 155—156° (korr.) erfolgt dann vollständige Schmelzung. Wahrscheinlich handelt es sich um 2 Formen von verschiedenem Schmelzpunkt. — Es löst sich leicht in Essigäther, Aceton, Chloroform, warmem Benzol und warmem Alkohol. Aus heißem Wasser, in dem es auch recht leicht löslich ist, erhält man zentrisch angeordnete Nadeln, flache Prismen oder auch sechseckige Platten. — Beim raschen Füllen einer Lösung in feuchtem Essigäther durch Petroläther kann man manchmal erst schöne sechseckige, vielfach übereinander gelagerte Platten beobachten, die sich aber rasch in Prismen verwandeln. — In Äther und Petroläther recht schwer löslich.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-1,76^\circ \cdot 2,6185}{1 \cdot 0,8216 \cdot 0,2354} = -23,83^\circ \text{ (in trockenem Aceton).}$$

Glykolnitril-d-glucosid.²⁾

Mol.-Gewicht: 387,187.

Zusammensetzung: 49,59% C, 5,47% H, 3,62% N.



Darstellung: 1 g Glykolnitril-glucosid-tetraacetat wird in 60 ccm trockenem Methylalkohol unter gelindem Erwärmen gelöst, dann auf 18° abgekühlt und mit 0,223 g Ammoniak (etwa 5 Mol.), das in trockenem Methylalkohol gelöst ist, versetzt. Das entspricht ungefähr 1,5 ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten methylalkoholischen Ammoniaklösung. Die farblose Flüssigkeit wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit 7 Stunden bei 18° aufbewahrt, dann unter stark vermindertem Druck bei einer 18° nicht überschreitenden Temperatur rasch verdunstet und noch einige Zeit weiter evakuiert, um das Ammoniak möglichst zu entfernen. Rückstand etwa 0,60 g. Die halbfeste, schäumige oder glasige Masse wird 5 mal mit je 5 ccm Essigäther bei Zimmertemperatur ausgelaugt. Den anhaftenden Essigäther entfernt man durch Verdunsten bei Zimmertemperatur im Hochvakuum. Das so erhaltene Präparat ist farblos, glasig und sehr hygroskopisch. Ausbeute etwa 0,57 g.

¹⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 1067 [1917].

²⁾ Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 197—200 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 472.

Physiologische Eigenschaften: Die Hydrolyse durch Emulsin erfolgt erheblich langsamer als bei dem Amygdalin und dem Mandelnitrilglucosid. Bei einer Wasserstoffionkonzentration von $10^{-5.2}$ nach Sørensen beträgt nach 24 Stunden die Spaltung 35%, nach 4 Tagen 52%¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Es löst sich bis auf eine geringe Trübung leicht in kaltem Wasser, ist in Alkohol schwer löslich, in anderen organischen Solvenzien unlöslich. In kaltem Pyridin löst es sich leicht, wird daraus durch Äther oder Essigäther als fast farbloser Niederschlag gefällt. Beim Kochen mit Alkali entsteht Ammoniak. Reduziert Fehlingsche Lösung bei kurzem Kochen nicht, liefert beim Erwärmen mit Alkali und Ferrosulfat beim Ansäuern kein Berlinerblau. Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren wird es hydrolysiert¹⁾.

Derivate: Glykolnitril-glucosid-tetraacetat²⁾ $(C_2H_3O)_4 \cdot C_6H_7O_5 \cdot O \cdot CH_2 - CN$. — 5 g Glucolamid-d-glucosid-tetraacetat werden mit 15 ccm frisch destilliertem Phosphoroxychlorid übergossen und im Bad von 70° erwärmt. — Beim dauernden Schütteln geht das Amid nach etwa einer Minute in Lösung. — Sie wird nach 20 Minuten bei der gleichen Temperatur gehalten, wobei ganz schwache Gelbfärbung eintritt. Jetzt wird das überschüssige Oxychlorid bei geringem Druck aus einem Bad von 35° verjagt. Der dickflüssige Rückstand erstarrt zum größten Teil krystallinisch. — Er wird mit etwa 40 ccm Wasser und Eis kräftig geschüttelt, um den Rest der Phosphoroxychloride zu zerstören, noch einige Zeit bei 0° aufbewahrt, dann abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. — Zur Reinigung wird in 10 ccm warmem Aceton gelöst, dann allmählich die 5—6fache Menge Wasser zugesetzt. — Ausbeute 3,3 g oder 70% der Theorie.

Schmilzt im Capillarrohr bei 129—130° (korr.). — Es krystallisiert meist in sechsseitigen Platten, die manchmal nach Art flacher Nadeln in die Länge gestreckt sind. Es löst sich sehr leicht in Aceton, auch leicht in Essigäther und Benzol, erheblich schwerer in kaltem Methyl und Äthylalkohol sowie in Äther und fast gar nicht in Petroläther. In heißem Wasser ist es in beträchtlicher Menge löslich und krystallisiert daraus beim Erkalten ziemlich schnell in dünnen, sechsseitigen Tafeln. Von warmen Alkalien wird es schnell unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-2,55^\circ \cdot 2,4687}{1 \cdot 0,8201 \cdot 0,2508} = -38,23^\circ \text{ (in Aceton)}.$$

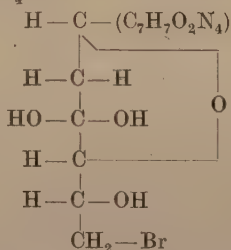
Theophyllin-d-glucosid³⁾ (Bd. IX, S. 255).

Derivate: Tetraacetyl-theophyllin-d-glucosid⁴⁾⁵⁾ (Bd. IX, S. 255).

β -Theophyllin-d-glucosid-6-bromhydrin.⁶⁾

Mol.-Gewicht: 405,09.

Zusammensetzung: $C_{13}H_{17}O_6N_4Br$.



¹⁾ Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 197—200 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 472.

²⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 1069 [1917].

³⁾ Emil Fischer u. Burkhardt Helferich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 210—235 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 769. — Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Leverkusen, D.R.P. Kl. 12p, Nr. 281 008 vom 14. 8. 1913 [10. 12. 1914].

⁴⁾ Emil Fischer u. Burkhardt Helferich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 210—235 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 769.

⁵⁾ Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 3193—3205 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1050.

⁶⁾ E. Fischer, Burkhardt Helferich u. Paul Ostmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 882 [1920].

Darstellung: 3 g Acetylkörper werden in 60 ccm warmem trockenem Methylalkohol gelöst und die Lösung unter Eiskühlung mit trockenem gasförmigem Ammoniak gesättigt. Ein anfänglich entstehender Niederschlag löst sich bald wieder auf. Die klare, farblose Lösung läßt man $2\frac{1}{2}$ Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Beim Verdampfen des Methylalkohols im Vakuum bleibt ein krystallinischer Rückstand zurück, der in 35 ccm heißem wasserhaltigen Aceton gelöst wird. Beim Erkalten scheidet sich dann das β -Theophyllin-d-glucosid-6-bromhydrin in derben Prismen ab, die $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O enthalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Glucosid schmilzt nach geringem Sinken gegen 217° unter lebhafter Gasentwicklung und Braunfärbung. Es schmeckt stark bitter. In heißem Wasser ist es leicht löslich, schwerer in Methylalkohol, Äthylalkohol und trockenem Aceton, fast unlöslich in Petroläther, Chloroform, Äther und Benzol.

Die Drehung der getrockneten Substanz wird in wässriger Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{1}{2} \cdot \frac{-0,62^\circ \cdot 3,8717}{1,006 \cdot 0,0629} = -18,98^\circ.$$

Beim Aufbewahren der Lösung tritt keine Änderung der Drehung ein. Die Lösung des Glucosids in n-Salzsäure dreht ebenfalls nach links.

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{1}{2} \cdot \frac{-0,454^\circ \cdot 3,7614}{1,026 \cdot 0,0622} = -13,41^\circ.$$

Nach 18stündigem Aufbewahren war die Drehung unverändert. Fehlingsche Lösung wird auch in der Hitze nicht reduziert. Durch Kochen mit Mineralsäuren wird das Glucosid gespalten.

Derivate: Triacetyl- β -theophyllin-d-glucosid-6-bromhydrin¹⁾ $C_{19}H_{23}O_9N_4Br$ (531,14). 8 g bei 130° getrocknetes Theophyllinsilber werden mit einer Lösung von 10 g Acetodibromglucose in 25 ccm trockenem Xylol 20 Minuten gekocht. Wie man an der Farbänderung sehen kann, entsteht dabei Bromsilber. Die Flüssigkeit wird heiß abgesaugt, mit etwas Xylol verdünnt und mit 500 ccm Petroläther allmählich versetzt. Dabei fällt ein weißer amorpher Niederschlag aus, der rasch fest wird und sich gut absaugen läßt. Er wird mit Petroläther gewaschen und in 10 ccm heißem Alkohol glatt gelöst. Beim langsamen Abkühlen krystallisiert das Triacetyl- β -theophyllin-d-glucosid-6-bromhydrin in feinen, meist büschelförmig angeordneten Nadelchen aus. Ausbeute 6,5 g oder 78% der Theorie. Zur weiteren Verarbeitung ist das Produkt genügend rein.

Zur optischen Bestimmung dient die Lösung in Acetylen-tetrachlorid:

$$[\alpha]_D^{13} = \frac{-1,055^\circ \cdot 3,1141}{1,595 \cdot 0,2058} = -10,01^\circ.$$

Die Substanz schmilzt bei 193 — 194° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie reduziert Fehlingsche Lösung bei Siedehitze nicht. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird sie hydrolysiert. Sie ist in Eisessig, Chloroform und heißem Alkohol leicht löslich, schwer in Methylalkohol, Äther und Wasser, in Petroläther und Ligroin so gut wie unlöslich.

Chlorthetheophyllin-d-glucosid²⁾ (Bd. IX, S. 257).

Tetraacetylchlorthetheophyllin-d-glucosid²⁾ (Bd. IX, S. 256).

Theophyllinglucosid-phosphorsäure.³⁾

Mol.-Gewicht: 404,18.

Zusammensetzung: 38,60% C, 4,24% H, 13,87% N, 7,67% P.



Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Baryt auf Theophyllin-glucosid entsteht in geringer Ausbeute Theophyllin-glucosid-phosphorsäure.

¹⁾ Emil Fischer, Burckhardt Helferich u. Paul Ostmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 881 [1920].

²⁾ Emil Fischer u. Burckhardt Helferich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 210—235 [1914]; Chem. Centrallbl. **1914**, I, 769. — Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Leverkusen. D.R.P. Kl. 12 p Nr. 281008 vom 14. 8. 1913 [10. 12. 1914].

³⁾ Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 3193—3205 [1914]; Chem. Centrallbl. **1914**, II, 1050.

Darstellung: 10 g Theophyllin-glucosid werden in 100 ccm heißem Pyridin gelöst, auf -20° abgekühlt und mit einer Mischung von 4,6 g (etwa 1 Mol.) Phosphoroxychlorid und 10 ccm Pyridin, die ebenfalls auf -20° gekühlt ist, versetzt. Die Mischung bleibt 50 Minuten bei -20° stehen, wird dann mit einer stark gekühlten Mischung von 10 ccm Pyridin + 10 ccm Wasser versetzt und nach weiteren 15 Minuten aus dem Kältebad entfernt. Nach einer weiteren Viertelstunde fügt man 300 ccm eiskaltes Wasser hinzu, schüttelt mit 20 g Silbersulfat, filtriert und fällt aus dem Filtrat das Silber mit Schwefelwasserstoff. Die abgesaugte Flüssigkeit wird mit 50 g krystallisiertem Baryt versetzt, auf 1 l verdünnt und bei 10–15 mm Druck aus einem Bad von 40° das Pyridin in $1\frac{1}{2}$ Stunden völlig verjagt. Man leitet nun in die Flüssigkeit Kohlensäure bis zur neutralen Reaktion ein, saugt über etwas Tierkohle ab und verdampft das Filtrat unter demselben geringen Druck auf etwa 75 ccm. Das ausgeschiedene Bariumcarbonat wird abgesaugt, das Filtrat in 1 l absoluten Alkohol unter Umrühren eingegossen. Dabei fällt das Bariumsalz als farblose amorphe Masse aus. Wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 12 g. Um die freie Säure zu erhalten, löst man das Bariumsalz in etwa der zehnfachen Menge Wasser, fällt das Barium mit Schwefelsäure, konzentriert das Filtrat erst bei 10–15 mm Druck und bringt es dann in den Vakuumexsiccator über Phosphor-pentoxyd. Die abgeschiedenen Nadeln werden abgesaugt, zuerst mit 50 proz., dann mit absolutem Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen. Ausbeute 45% der Theorie. Die wässrige Mutterlauge gibt eine neue, unreinere Krystallisation.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die krystallisierte Säure enthält Krystallwasser, das im Hochvakuum bei 78° rasch entweicht. Seine Menge beträgt 8,9%. Das getrocknete Präparat zieht an der Luft rasch wieder Feuchtigkeit an. Die Menge des Krystallwassers beträgt 2 Mol. $[\alpha]_D^{26} = -29,76^{\circ}$ (0,1010 g Substanz gelöst zu 5,0464 g in Wasser, spez. Gewicht der Lösung 1,0074, $\alpha = -0,60^{\circ}$, 1-dm-Rohr). — Die trockene Theophyllinglucosid-phosphorsäure hat keinen Schmelzpunkt. Von 200° an sintert sie stark und färbt sich braun, bei Steigerung der Temperatur tritt allmählich völlige Zersetzung ein. Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in der Kälte. In indifferenten organischen Solvenzien ist sie außerordentlich schwer oder gar nicht löslich. Mit Chlorwasser gibt sie die Murexidprobe. Reduziert Fehlingsche Lösung beim Aufkochen nur schwach. Der Geschmack ist sauer. Gibt weder mit Tannin noch mit Hühnereiweiß eine Fällung. Eine wässrige Lösung der Säure gibt mit Phosphorwolframsäure keine Fällung, dagegen eine Lösung in Schwefelsäure einen gelbgefärbten, erst harzigen Niederschlag, der beim längeren Stehen eine krystallinische Struktur annimmt. Wird von reinem Wasser gelöst. Sie ist eine einbasische Säure, geht aber in Berührung mit überschüssigem Alkali in eine höherbasische Säure über.

Wird die Theophyllin-glucosid-phosphorsäure mit 2 n-Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so reduziert die Lösung bald die Fehlingsche Lösung sehr stark; sie enthält aber zunächst keinen Traubenzucker, da sie kein krystallisiertes Phenylglucosazon bildet, sondern wahrscheinlich eine reduzierende Glucose-phosphorsäure. Bei weiterer Einwirkung der Salzsäure tritt eine sekundäre Reaktion ein, so daß Spaltungsprodukte unbekannter Art entstehen.

Theobromin-d-glucosid¹⁾ (Bd. IX, S. 256).

Tetraacetyl-theobromin-d-glucosid¹⁾ (Bd. IX, S. 256).

Tetraacetylhydroxy-kaffein-d-glucosid¹⁾ (Bd. IX, S. 257).

Adenin-d-glucosid²⁾ (Bd. IX, S. 259).

Dichloradenin-d-glucosid²⁾ (Bd. IX, S. 258).

Tetraacetyl-dichloradenin-d-glucosid²⁾ (Bd. IX, S. 258).

¹⁾ Emil Fischer u. Burckhardt Helferich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 210–235 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 769. — Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Leverkusen, D.R.P. Kl. 12 p Nr. 281008 vom 14. Aug. 1913 [10. Dez. 1914].

²⁾ Emil Fischer u. Burckhardt Helferich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 210–235 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 769.

Chloradenin-d-glucosid¹⁾ (Bd. IX, S. 260).

Hypoxanthin-d-glucosid¹⁾ (Bd. IX, S. 259).

2-Chlorhypoxanthin-d-glucosid¹⁾ (Bd. IX, S. 260).

Tetraacetyltrichlorpuringlucosid²⁾ (Bd. IX, S. 257).



Aus Trichlorpurinsilber und Acetobromglucose beim Kochen in Xylol. Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt 168—169° (korr.).

2, 8-Dichlor-6-aminopuringlucosid.²⁾

Mol.-Gewicht: 366,07.

Zusammensetzung: $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_5\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5.$

Darstellung: Durch Verseifen der Tetraacetylverbindung mit methylalkoholischem Ammoniak.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine Nadeln aus Wasser, Schmelzpunkt 250° unter stürmischer Zersetzung. — Wenig löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in organischen Flüssigkeiten.

Derivate: Tetraacetyl-2, 8-dichlor-6-aminopuringlucosid $\text{C}_5\text{N}_5\text{H}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_4.$ — Aus dem Silbersalz des 2, 8-Dichlor-6-aminopurins (Dichloradenin) und Acetobromglucose beim Kochen in Xylol 6 Stunden. Feine Nadeln aus Eisessig. Schmelzpunkt 213—215° (korr.) nach geringem Sintern. — Leicht löslich in Aceton, Chloroform, löslich in Alkohol, Toluol, schwer löslich in Wasser, Petroläther.

Guanin-d-glucosid¹⁾ (Bd. IX, S. 260).

Acetobromglucose und Cystosinsilber³⁾ (Bd. IX, S. 261).

2-Thiouracil-di-(tetraacetylglucosid³⁾ (Bd. IX, S. 261).

2-Äthylthiouracil-(tetraacetylglucosid³⁾ (Bd. IX, S. 261).

Dihydrocuprein-d-glucosid.⁴⁾

Zusammensetzung: $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2.$

Darstellung: Aus der Tetraacetylverbindung in alkoholischer NaOH.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Base erweicht bei 110° und schmilzt bei etwa 160°.

Derivate: Chlorhydrat des Dihydrocupreinglucosids hat keinen scharfen Schmelzpunkt. $[\alpha]_D^{20} = -160^\circ$ (2,69proz. Lösung des Chlorhydrats in Wasser).

¹⁾ Emil Fischer u. Burckhardt Helferich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 210—235 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 769.

²⁾ Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Leverkusen, D.R.P. Kl. 12 p, Nr. 281 008 v. 14. Aug. 1913 (10. Dez. 1914).

³⁾ Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1377—1393 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2051.

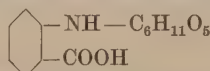
⁴⁾ P. Karrer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 1644—1648; Chem. Centralbl. **1916**, II, 659. —

Dihydrocupreintetraacetyl-d-glucosid. ¹⁾

Durch 10stündiges Schütteln von Dihydrocuprein in NaOH-haltigem Wasser mit Acetobromglucose²⁾ in Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Base wurde nicht krystallisiert erhalten; Schmelzpunkt 95—102°.

Derivate: Salzsäures Salz bildet Nadelchen vom Schmelzpunkt 236—237° aus absolutem Alkohol unter Ätherzusatz. Leicht löslich in Wasser; aus der wässrigen Lösung fällt Soda oder NH_3 die Base; $[\alpha]_D^{18}$ (des salzsauren Salzes) = —188° (0,4156 g in 9,3772 g Wasser).

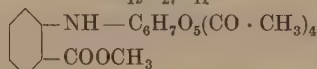
N-d-glucosido-Anthranilsäure. ³⁾

Derivate: N-Tetraacetyl-d-glucosido-anthranilsäure $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_{11}\text{N}$. — Erhalten durch Aufkochen von 20,5 g anthranilsaurem Silber und 34,5 g Acetobromglucose mit Toluol, Extraktion des Filtrates mit verdünntem Ammoniak. — Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 181°; schwer löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol; $[\alpha]_D^{17} = -63,89^\circ$, $[\alpha]_D^{19} = -62,99^\circ$ in Essigäther.

N-Acetyl-d-glucosido-anthranilsaures Ammonium $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2$. — Erhalten durch Stehenlassen von N-Tetraacetyl-d-glucosidoanthranilsäure mit methylalkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur. — Hygroskopische Krystalle, Schmelzpunkt 80—85°. Reduziert Fehlingsche Lösung.

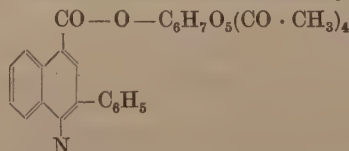
N-d-Glucosido-anthranilsaures Ammonium. Bildung analog. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; hygroskopisch; reduziert Fehlingsche Lösung. $[\alpha]_D^{14} = -85,66^\circ$. Wird die Lösung schwach angesäuert, so sinkt die Drehung sofort auf $[\alpha]_D^{14} = -44,78^\circ$ und bald beginnt weitgehende Zersetzung.

N-d-Glucosido-anthranilsaures Silber. Aus dem Ammoniumsalz in verdünntem Alkohol und Silbernitrat. — Weiß, leicht löslich in Wasser unter Zersetzung.

β-Tetraacetylglucosidoanthranilsäuremethylester. ⁴⁾

Darstellung: Durch Einwirkung von Diazomethan auf Tetraacetyl-N-β-Glucosidoanthranilsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle, Schmelzpunkt 165°. — Unlöslich in Wasser und Laugen; löslich in Alkohol; sehr leicht löslich in Pyridin, Essigester. $[\alpha]_D^{15} = -54,88^\circ$.

2-Phenylchinolin-4-carbonsäuretetraacetyl-glucose-ester. ⁵⁾

¹⁾ P. Karrer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 1644—1648; Chem. Centralbl. **1916**, II, 659.

²⁾ Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 584 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 738.

³⁾ P. Karrer, C. Nägeli u. H. Weidmann, Helv. chim. acta **2**, 242 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 494.

⁴⁾ P. Karrer u. H. Weidmann, Helv. chim. acta **3**, 252 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 806.

⁵⁾ P. Karrer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 833 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 382.

Darstellung: Durch Übergießen von 7,1 g 2-phenylchinolin-4-carbonsaurem Silber (erhalten durch Zugabe einer konzentrierten, wässrigen Silbernitratlösung und etwas 25 proz. Ammoniak zur Lösung der Säure in heißem Alkohol mit 60 ccm Toluol, Eintragen von 8,2 g feingepulverter Acetobromglucose, 1 Minute langes Aufkochenlassen, sofortiges Abnutschen vom gebildeten Bromsilber und Einengen der Toluollösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle vom Schmelzpunkt 151° aus Alkohol. Gibt bei zweistündigem Stehen mit alkoholischem Ammoniak 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure-amid.

Mannoside.

α -Methyl-d-mannosid (Bd. II, S. 599).

Bildung: Läßt man eine Lösung von Mannose in stark verdünntem CH_3OH mit Luzernensamen stehen, so kann man auf Grund der Abnahme des Reduktionsvermögens auf Bildung von α -Methyl-d-mannosid schließen, das in geringer Menge auch isoliert werden kann¹).

Darstellung: 5 g Triacetyl-glucal werden mit methylalkoholischem Ammoniak in freies Glucal verwandelt. Andererseits stellt man eine ätherische Lösung von Benzopersäure her in solcher Menge, daß nach dem Verdampfen des Äthers, völligem Trocknen im Hochvakuum bei 15° und Aufnehmen in wasserfreiem Essigäther ihre Menge wenig mehr als 1 Mol. Persäure für 1 Mol. des angewandten Triacetylglucals betragen soll. Nun fügt man unter starkem Kühlen und Schütteln die Persäurelösung zu dem Glucal in kleinen Portionen. Dabei geht das Glucal nur zum geringen Teil in Lösung, verwandelt sich aber unter Verbrauch der Persäure rasch in eine zähe farblose Masse, den Anhydrozucker. — Wird diese mit 25 ccm trockenem Methylalkohol in der Kälte versetzt, nach einigem Stehen verdampft, mit Wasser und Äther aufgenommen, der wässrige Anteil wieder eingedampft und die krystallinische Masse mit absolutem Alkohol ausgekocht, so hinterbleibt recht reines α -Methylmannosid in einer Menge von fast 60% der Theorie berechnet auf das angewandte Triacetylglucal²).

Physiologische Eigenschaften: Emulsin enthält, wie schon E. Fischer beobachtet hat, in geringer Menge α -d-Mannosidase. Eine 1 proz. Lösung des Mannosids war nach 15 Tagen bei 32° zu 18% hydrolysiert. Die Hydrolyse durch getrocknetes Champignonmycel erreichte unter gleichen Bedingungen nach 78 Tagen 46,09%. Die besten Resultate lieferte ein Ferment aus Luzernensamen, durch mehrstündiges Einquellen mit Wasser, 48stündiges Keimen bei 25 – 30° und Trocknen unterhalb 45° gewonnen. 4–5 g auf 100 ccm Lösung hydrolysierten in 36 Tagen 71,6%, in 49 Tagen 94,7%. Der Niederschlag, der durch Zusatz von Alkohol zu der wässrigen Aufschwemmung von Fermentpulver aus Luzernensamen erhalten wird, besitzt keine fermentative Einwirkung. Bemerkenswert ist, daß die Luzernensamen bereits die Mannose spaltende Seminaase enthalten. Die Mannosidase dürfte sich auch in anderen Leguminosensamen finden³).

Derivate: Trimethyl- α -methyl-mannosid⁴) $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2(\text{OCH}_3)_4$, zähes Öl, Siedepunkt unter 12 mm Druck 150° , Brechungsindex $n_D = 1,4583$. — Es entsteht außerdem bei der Methylierung von α -Methyl-mannosid ein Gemisch von Di- und Trimethyläther³).

Tetramethyl- α -methylmannosid⁴). Bildet sich bei der Methylierung von α -Methylmannosid mit Dimethylsulfat und Natronlauge. Schmelzpunkt $37,38^{\circ}$, siedet unter 0,1 mm Druck bei 108 – 110° , Brechungsindex $n_D = 1,4497$, $[\alpha]_D = +76,4^{\circ}$ ($c = 4,475$ in Alkohol).

Galaktoside.

Alkylgalaktoside (Bd. II, S. 601; Bd. VIII, S. 318).

Physikalische Eigenschaften: β - und α -Galaktoside sind stärker rechtsdrehend als die entsprechenden Glucoside. Jede Zunahme an CH_2 in den homologen Reihen ruft eine Ver-

¹) H. Hérissé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **172**, 1536–1539 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 880.

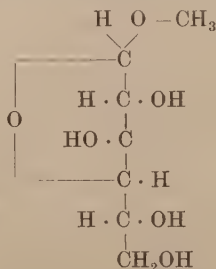
²) Max Bergmann u. Herbert Schotte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 1569 [1921].

³) H. Hérissé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **172**, 766–768 [1921]; Chem. Centralbl. **1921** I, 840; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **23**, 409 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 350.

⁴) Walter Normann Haworth, Journ. Chem. Soc. **107**, 8–16 [1915].

schiebung des Drehungsvermögens von rechts nach links hervor. Die optischen Eigenschaften sind also abhängig vom Drehungsvermögen der Zucker und vom Mol.-Gewicht der Derivate. — Die durch Mandelemulsin spaltbaren Galaktoside sind sämtlich linksdrehend¹⁾.

α -Methyl-d-Galaktosid (Bd. II, S. 601; Bd. VIII, S. 318).

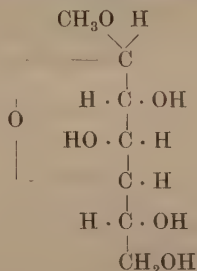


Bildung: Methylalkohol bewirkt das Maximum der synthetisierenden Wirkung der α -Galaktosidase in einer Menge von 20–30 g CH_3OH in 100 ccm Flüssigkeit (bei gewöhnlicher Temperatur); so werden 65% der Galaktose in Galaktosid verwandelt. Eine Temperaturerhöhung von 10° und mehr Alkohol als 40 g pro 100 ccm zerstört rasch das Enzym²⁾.

Darstellung: Aus Galaktose und verdünntem Methylalkohol durch wässrigen Auszug von getrockneter Unterhefe (etwa 4 Monate). 95–100 g Galaktose werden in 2000 ccm einer 5proz. wässrigen Konzentration der an der Luft getrockneten untergärrigen Hefe gelöst, 1500 ccm Methylalkohol zugesetzt und mit Wasser auf 10 l verdünnt. — Nach etwa 4 Monaten wird das Reaktionsprodukt verarbeitet. — Ausbeute etwas mehr als 2 g reines Methylgalaktosid³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, schwach süße Krystalle mit 1 Mol. Wasser. Aus 95proz. Alkohol wasserfrei. Schmelzpunkt (wasserfrei) 114–116°. $[\alpha]_D = +176,3^\circ$ (in Wasser, $c = 0,9826$); $[\alpha]_D$ wasserfrei = $\pm 192,7^\circ$. Reduziert siedende Kupferlösung nur spurenweise. Wird von verdünnten siedenden Mineralsäuren hydrolysiert⁴⁾.

Methyl- β -d-galaktosid.



Darstellung: Aus etwa 7proz. Galaktoselösung in 30proz. Methylalkohol mit Emulsin bei etwa 20° (ungefähr 60 Tage) und durch Vergärung der unveränderten Galaktose mit Unterhefe.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzpunkt 178°. Schmeckt wenig süß; löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Essigester. Reduziert Kupferlösung nicht. $[\alpha]_D^{25} = -0,419^\circ$ (in Wasser, $p = 2,9815$). Wird durch Emulsin wieder zerlegt⁴⁾.

¹⁾ Em. Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. **14**, 225–232 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 14.

²⁾ A. Aubry, Journ. de Pharm. et de Chim. **14**, 289–294 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 207.

³⁾ H. Hérissé y u. A. Aubry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **158**, 204–206 [1914].

⁴⁾ Em. Bourquelot, Ann. Chim. [9] **7**, 153–226 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 99. Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **9**, 603 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 334.

Derivate: Bei der Methylierung von einem Gemisch aus gleichen Teilen α - und β -Methylgalaktosid mit Dimethylsulfat und Natronlauge entsteht:

Tetramethylmethylgalaktosid ¹⁾ $C_{11}H_{22}O_6$. Farbloses Öl. Siedet unter 12 mm Druck bei 135—140°; der Brechungsexponent ist 1,4520. — Außerdem entsteht:

Trimethylmethylgalaktosid. Etwas zähes Öl. Siedet unter 12 mm Druck bei 150 bis 154°; der Brechungsexponent ist $n_D = 1,4568$, $[\alpha]_D = +48,7^\circ$ ($c = 3,1$ in Alkohol).

Außerdem entsteht ein Gemisch von Di- und Trimethyl- α - und β -methylgalaktosid vom Siedepunkt etwa 165° unter 12 mm Druck und Brechungsexponent $n_D = 1,4640$ ¹⁾.

γ -Methylgalaktosid. ²⁾

Bildung: Aus Galaktose in 0,25proz. methylalkoholischer Salzsäure bei 100°; man neutralisiert, engt ein, filtriert die α -Form ab, dampft zum zähen Sirup ein, fügt Äther hinzu und zieht die halbfeste Masse mit absolutem Alkohol aus, wobei die γ -Form gelöst wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Fast farbloser, nicht reduzierender Sirup, aus Methylalkohol durch Essigester gefällt; $[\alpha]_D = +25,9^\circ$ (in Wasser). Gibt kein Acetonderivat. Während der Hydrolyse mit $1/100$ n-Salzsäure bei 100° wächst die Drehung, bis nach $4\frac{1}{2}$ Stunden der Wert für Galaktose erreicht wird.

Derivate: Tetramethyl- γ -methylgalaktosid, aus γ -Methylgalaktosid, Methyljodid und Silberoxyd. Farblose Flüssigkeit, Siedepunkt bei 12 mm 142—145°. $[\alpha]_D = +3,98^\circ$ (in Alkohol). Die Hydrolyse führt mit $1/10$ n-Salzsäure bei 100° in 5 Stunden zu Tetramethyl- γ -galaktose.

α -Äthyl-d-galaktosid (Bd. II, S. 602).

Galaktit ³⁾ ist identisch mit α -Äthylgalaktosid ⁴⁾. — Es ist wahrscheinlich in der Lupine nicht vorgebildet, sondern entsteht erst im Laufe der Verarbeitung mit Alkohol aus Galaktose ⁵⁾.

Darstellung: Aus Galaktose und verdünntem Alkohol mit wässrigem Unterhefeextrakt (5 Monate) ⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wasserfreie Krystalle aus 35proz. Alkohol. Farb- und geruchslos, schmeckt süßlich. Schmelzpunkt 140—141° (korr.). $[\alpha]_D = +185,52^\circ$ (in Wasser, $p = 0,2470$). Reduziert Kupferlösung nicht ⁴⁾.

β -Äthyl-d-galaktosid (Bd. II, S. 603; Bd. VIII, S. 318).

Bildung: Bei der Einwirkung von Aprikosen-, Pfirsich-, Kirsch- und Apfelkernen und Bittermandelkuchen auf eine Lösung von Galaktose in 80proz. Alkohol bei 38—40° ⁵⁾.

Darstellung: Man überläßt ein Gemisch von 100 g Galaktose, 16 g Emulsin und 2000 cem 80proz. Alkohol bei einer Temperatur von 38—40° unter häufigem Umrühren sich selbst, wobei man alle 8 Tage das Emulsin erneuert ⁶⁾. — Nach einem Monat filtriert man, destilliert den Alkohol unter vermindertem Druck ab, löst den Rückstand in 1200 cem Wasser, gibt 15 g Glucose und 30 g Bierhefe hinzu und überläßt das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur der Gärung. Nach 10 Tagen wird filtriert, die Flüssigkeit in Gegenwart von etwas Calciumcarbonat und Tierkohle zum Sieden erhitzt, von neuem filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. — Man kocht schließlich den Rückstand dreimal in Gegenwart von Tierkohle mit je 300 cem absolutem Alkohol aus und reinigt das sich abscheidende Glucosid durch Umkrystallisieren aus Alkohol. — Ausbeute 34 g ⁶⁾. Aus etwa 5proz. Galaktoselösung in 80proz. Alkohol mit Emulsin bei 38—40° (1 Monat) ⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, rosettenförmig angeordnete Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmelzpunkt 161,06° (korr.). $[\alpha]_D = -6,69^\circ$ (in Wasser, $p = 1,5$). Reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Wird von Emulsin hydrolysiert ⁴⁾.

¹⁾ Walter Normann Haworth, Journ. Chem. Soc. **407**, 8—16 [1915].

²⁾ Mary Cunningham, Journ. Chem. Soc. London **113**, 596—604 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 715.

³⁾ Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 456 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1085.

⁴⁾ Em. Bourquelot, Ann. Chim. [9] **7**, 153—226 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 99.

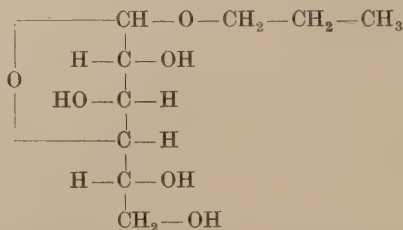
⁵⁾ M. Mougne, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **15**, 345 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 164.

⁶⁾ Em. Bourquelot u. G. Mougne, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **10**, 157—163 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 539.

α -n-Propyl-d-galaktosid.

Mol.-Gewicht: 222,14.

Zusammensetzung: 48,50% C, 8,17% H.

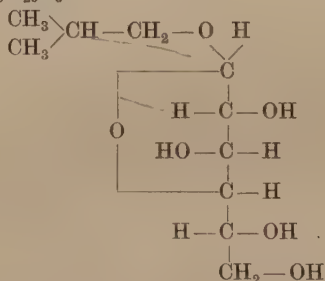


Darstellung: Aus einer Flüssigkeit, die in 100 cem 1 g Galaktose, 25 g Propylalkohol und den wässrigen Auszug von 1 g untergäriger, an der Luft getrockneter Hefe enthielt. Nach 8 Monaten Einwirkung wurde aus der Flüssigkeit 2,10 g unreines Galaktosid gewonnen¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bildet farb- und geruchlose, schwach bitter schmeckende, längliche Blättchen, Schmelzpunkt 134° (korr.). Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in kaltem 90 proz. Alkohol, wenig in kaltem absolutem Alkohol, kaltem Aceton und kaltem Essigester. $[\alpha]_D^{21} = +179^\circ 04'$ (in Wasser $c = 1,8664$), reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Wird durch 3 proz. H_2SO_4 , bei 106–108° rasch, durch Hefemaceration bei gewöhnlicher Temperatur langsam hydrolysiert²⁾.

 β -Isobutyl-d-galaktosid.³⁾

Mol.-Gewicht: 236,21.

Zusammensetzung: $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6$.

Darstellung: 3 g Emulsin wirken 4 Monate auf eine gesättigte Lösung von Galaktose in 950 g eines Gemisches aus 95 Teilen Isobutylalkohol und 5 Teilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ein, worauf der Galaktoseüberschuß nach Zusatz von Glucose durch Hefe vergoren und das Reaktionsprodukt in üblicher Weise aufgearbeitet wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, geruchlose, nicht hygroskopische Nadeln von bitterem Geschmack, $[\alpha]_D = -11^\circ 23'$ (in Wasser, 0,4340 g gelöst in 15 cem), reduziert Fehlingsche Lösung nicht, wird in wässriger Lösung durch Emulsin hydrolysiert³⁾.

¹⁾ Em. Bourquelot u. A. Aubry, Journ. de Pharm. et de Chim. **9**, 62 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 792; Journ. de Pharm. et de Chim. **14**, 193–199 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 14; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **163**, 312 bis 315 [1916].

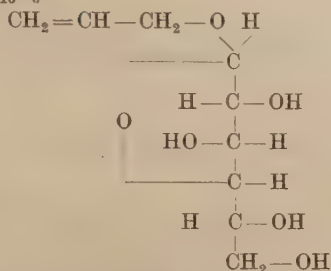
²⁾ Em. Bourquelot u. A. Aubry, Journ. de Pharm. et de Chim. **9**, 62 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 792; Journ. de Pharm. et de Chim. **14**, 193–199 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 14; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **163**, 312 bis 315 [1916]. — Ann. Chim. [9] **7**, 153–226 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 99.

³⁾ Em. Bourquelot u. M. Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **8**, 108–109 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1222 — Emil Bourquelot, Ann. Chim. [9] **7**, 153–226 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 99.

Allyl- β -d-galaktosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 220,175.

Zusammensetzung: $C_9H_{16}O_6$.



Darstellung: Aus Allylalkohol, Galaktose und Emulsin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln aus Aceton und Äther. Schmeckt bitterlich-fade. $[\alpha]_D = -12,15^\circ$ (in Wasser, $c = 2,7426$).

α -Mono-d-galaktosid des Äthylenglykols.

Mol.-Gewicht: 224,17.

Zusammensetzung: $C_6H_{11}O_5-O-CH_2-CH_2(OH)$.

Darstellung: Man löst 45 g Galaktose in 100 cem Wasser, versetzt die erkaltete Lösung mit 250 g Glykol und 100 cem einer 20 proz. Maceration von untergäriger Hefe und verdünnt mit Wasser auf 500 cem. — Nachdem die Drehung im Laufe von 10 Monaten von $+12^\circ 42'$ auf $+21^\circ 20'$ gestiegen ist, verarbeitet man die Reaktionsflüssigkeit in der Weise, daß man sie zuerst 20 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, dann filtriert, mit 4 Vol. 95 proz. Alkohol versetzt, wiederum filtriert und durch Destillation, zuletzt im Vakuum, zur Trockne bringt. Den Rückstand nimmt man in 250 cem Alkohol wieder auf, versetzt die Lösung mit 500 cem Äther, filtriert, entfernt das Lösungsmittel durch Destillation, extrahiert den Rückstand mit Aceton, destilliert das Lösungsmittel ab und unterwirft das Gemisch von Glykol und Galaktosid der Vakuumdestillation. Das zurückbleibende Rohgalaktosid wird aus Alkohol umkrystallisiert.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch α -Galaktosidase langsam hydrolysiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, zu Rosetten gruppierte Nadeln. Schmelzpunkt 134° (Maquenneblock). — Löslich in Wasser und Alkohol. — Geschmack sehr schwach süß. — $[\alpha]_D = +169,9^\circ$ (in 1,7848 proz. Lösung). Reduziert Fehlingsche Lösung nicht. — Wird durch verdünnte Schwefelsäure hydrolysiert²⁾.

Äthylenglykol- β -Mono-d-galaktosid.³⁾

Mol.-Gewicht: 224,17.

Zusammensetzung: $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$.

Bildung: Eine Lösung von 261 g Äthylenglykol und 35 g Galaktose in Wasser ad 300 cem wird so lange, anfangs bei 33° , später bei gewöhnlicher Temperatur, der wiederholten Einwirkung von Emulsin unterworfen, bis die Drehung auf $13^\circ 22'$ gesunken ist, worauf die Reaktionsflüssigkeit in üblicher Weise aufgearbeitet wird. Hierbei werden etwa 0,45 g reines Produkt erhalten.

¹⁾ Em. Bourquelot, Ann. Chim. [9] **7**, 153—226 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 99.

²⁾ Em. Bourquelot, M. Bridel u. A. Aubry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **160**, 674—676 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 409. — Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **11**, 290—294 [1915]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 759. — Em. Bourquelot, Ann. Chim. [9] **7**, 153—226 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 99.

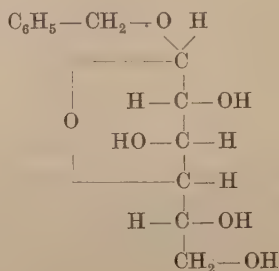
³⁾ Em. Bourquelot, M. Bridel u. A. Aubry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **160**, 571—573 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 408. — Emil Bourquelot, Ann. Chim. [9] **7**, 153—226 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 99.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus Alkohol + Äther; Schmelzpunkt 133—134° (Maquenneseher Block); optisch inaktiv. Geschmack schwach süß. Reduziert Fehlingsche Lösung nicht, wird von verdünnten Säuren und Emulsin hydrolysiert.

β -Benzyl-d-galaktosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 270,21.

Zusammensetzung: $C_{13}H_{18}O_6$.



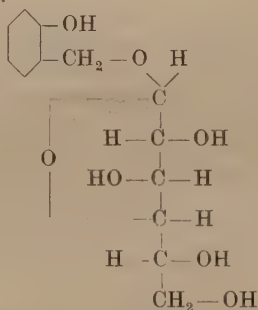
Darstellung: Aus Benzylalkohol, Galaktose und Emulsin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln aus Aceton. Schmelzpunkt 100—101°, nach dem Wiedererstarren 119—120°. Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D = -25,05$ (in Wasser, $c = 2,9933$). Reduziert Kupferlösung spurenweise.

β -Salicylgalaktosid²⁾ (β -Saligeningalaktosid).

Mol.-Gewicht: 286.

Zusammensetzung: $C_{13}H_{16}O_7$.



Darstellung: 5 g Emulsin werden 3 Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur auf eine Lösung von 9 g Galaktose und 180 g Saligenin in 90 g Wasser und Aceton ad 450 ccm zur Einwirkung gebracht.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin in Galaktose und Saligenin gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorph; $[\alpha]_D = -11^\circ 3'$ (0,184 g gelöst in 5 ccm Wasser). — 1 g reduziert Fehlingsche Lösung wie 0,334 g Galaktose oder 0,320 g Glucose. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine lebhaft rote, mit Eisenchlorid schön violette, mit einer Maceration von *Russula delica* an der Luft eine gelbe, allmählich in Braunrot übergehende Färbung. — Die beiden letzten Reaktionen beweisen, daß die Phenolgruppe bei der Glucosidifizierung freigeblieben ist. Wird mit 3proz. Schwefelsäure unter Druck bei 107° in Salivetin und Galaktose gespalten.

¹⁾ Em. Bourquelot, Ann. Chim. [9] 7, 153—226 [1917]; Chem. Centralbl. 1918, I, 99.

²⁾ Em. Bourquelot u. A. Aubry, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] 13, 273 [1916]; Chem. Centralbl. 1916, II, 92; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 162, 610 [1916]; Chem. Centralbl. 1916, II, 262. — Em. Bourquelot, Ann. Chim. [9] 7, 153—226 [1917]; Chem. Centralbl. 1918, I, 99.

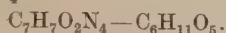
Tetraacetyl-theobromingalaktosid.¹⁾

Entsteht aus Theobrominsilber und Acetobromgalaktose beim Kochen in Toluol in 1 Stunde. Feine Nadeln aus Methylalkohol, Schmelzpunkt 207—208° nach geringem Sintern unter Braunfärbung. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Aceton, wenig löslich in Äther und Ligroin.

Theophyllingalaktosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 342,25.

Zusammensetzung: $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_4$.



Darstellung: Durch Verseifen der Tetraacetylverbindungen mit methylalkoholischem Ammoniak.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 251° (korr.) unter Zersetzung nach geringem Sintern. Löslich in Wasser und Eisessig.

Derivate: Tetraacetyl - theophyllingalaktosid $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_4$. Aus Theophyllinsilber und Acetobromgalaktose beim Kochen in Xylol. Längliche Prismen aus Alkohol, feine Nadeln aus Wasser, Schmelzpunkt 135—137° (korr.) nach geringem Sintern. — Löslich in heißem Wasser.

Fructoside. **α -Methyl-d-fructosid (Bd. II, S. 604).**

Bildung: Versuche, α -Methylfructosid durch Einwirkung von Hefemaceration auf Fructose in Gegenwart von Methylalkohol zu gewinnen, gelangen nicht²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. bei 0,41 mm 170°, bei 0,05—0,02 mm 142—145°, $n_D = 1,4882$, $[\alpha]_D^{20} = -85,3^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -90,3^\circ$ ($c = 2,625$ in Wasser). Wird durch Säuren zu Fructose hydrolysiert, verhält sich gegen Fehlingsche Lösung wie ein Glucosid, reduziert kalten, alkalischen Kaliumpermanganatlösung.

Derivate: Methylfructosidmonoacetone³⁾ $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Eine Lösung von 15 g Fructose in Methylalkohol (mit 5% Aceton) wird mit methylalkoholischer Salzsäure versetzt, so daß ein Gesamtvolumen von 135 ccm mit 0,5% Salzsäure erhalten wird; man läßt bei 15° stehen bis zum Minimum der Linksdrehung (4 Stunden); nach Zusatz von Silbercarbonat und Filtrieren dampft man unter vermindertem Druck ein und zieht den Rückstand mit Essigester aus; hierbei löst sich 1 g sehr zäher Sirup.

 β -Methyl-d-fructosid.⁴⁾

Mol.-Gewicht: berechnet 194, gefunden 172 und 182.

Zusammensetzung: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \cdot (\text{OCH}_3)$.

Bildung: Durch Verseifen des Tetraacetats mit Barytwasser in der Kälte.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Hefeenzym und Emulsin nicht gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle aus abs. Alkohol, Schmelzpunkt 119—120°. — Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, wenig löslich in heißem Aceton und Essigäther. Die wässrige Lösung reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Nach dem Kochen mit Mineralsäuren wird Fehlingsche Lösung reduziert. $[\alpha]_D^{20} = -172,1^\circ$ (2,5048 in 25 ccm Wasser). Im hohen Vakuum sublimierbar.

¹⁾ Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Leverkusen, D.R.P. Kl. 12p Nr. 281008 vom 14. Aug. 1913 [10. Dez. 1914]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 30.

²⁾ D. H. Brauns, Journ. of Amer. Chem. Soc. **42**, 1846—1854 [1920]; Chem. Centralbl. **192**, I, 74.

³⁾ James Colquhoun Irvine u. George Robertson, Journ. Chem. Soc. London **109**, 1305—1314 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1075.

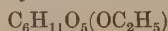
⁴⁾ C. S. Hudson u. W. H. Brauns, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 1216 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 409.

Derivate: β -Tetraacetylmethylfructosid¹⁾ $C_6H_7O \cdot OCH_3(C_2H_3O_2)_4$. Wird erhalten durch sechsstündiges Erwärmen von 60 g pulverisiertem Fructoseacetat mit 375 g frischem Silberoxyd und 340 ccm Methyljodid unter Rückfluß auf dem Wasserbade. — Das überschüssige Jodmethyl wird abdestilliert, der Rückstand mit Äther vermischt, filtriert und mit Äther ausgewaschen. — Der Rückstand ist ein farbloses Öl, das durch Verreiben mit Petroläther Krystalle gibt. — Schöne prismatische Krystalle aus Petroläther. Schmelzpunkt $75-76^\circ$. $[\alpha]_D^{20} = -124,4$ (2 g in 25 ccm Chloroform).

γ -Methyl-fructosid.²⁾

Derivate: Tetramethyl- γ -methylfructosid $C_6H_7O(OCH_3)_2$. Beim Stehen von Trimethyl- γ -fructose in 2 proz. methylalkoholischer Lösung, die 0,25% Salzsäure enthält, entsteht Trimethylfructosid, das durch Jodmethyl (4 Mol.) und Silberoxyd (2 Mol.) weiter methyliert wird. Farbloser Sirup, Siedepunkt b. i 12 mm $137-137,5$; $n_D = 1,4472$. Reduziert Kaliumpermanganatlösung stark. $[\alpha]_D = +20,98^\circ$ (in Alkohol).

β -Äthyl-d'-fructosid.³⁾



Bildung: Analog der β -Methylverbindung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol, dann aus Wasser. Farblos, schwach bitter schmeckende Krystalle. Schmelzpunkt 151° ; $[\alpha]_D^{20} = -155,3^\circ$ (in Wasser). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol.

Bioside.

Methylglucoarabinosid.⁴⁾

Bildung: Aus 5 g Octaacetylmaltose in Methylenchlorid und Jodwasserstoffsäure. — Nach höchstens $\frac{1}{2}$ Stunde werden Methylenchlorid und Jodwasserstoffsäure im hohen Vakuum entfernt und der Rückstand in Methylalkohol mit Silbercarbonat geschüttelt, wobei die Hexaacetylverbindung erhalten wird. Diese gibt bei der Verseifung mit Barytwasser die gesuchte Substanz.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup.

Derivate: Hexaacetylmethylglucoarabinosid. — Siehe Bildung; Krystalle aus Methylalkohol, Schmelzpunkt 117° .

Hexamethylmethylglucoarabinosid $C_{18}H_{34}O_{10}$. — Aus Methylglucoarabinosid mittels Jodmethyl und Silberoxyd. Farbloser, zäher Sirup, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in vielen organischen Flüssigkeiten. $[\alpha]_D^{20} = +78,8^\circ$ ($c = 4,875$ in Wasser). — Ist wahrscheinlich ein Gemisch von α - und β -Form. — Liefert beim Kochen mit 5 proz. wässriger Salzsäure in 30 Minuten Tetramethylglucose und Dimethylarabiose.

β -Methyl-maltosid (Bd. II, S. 606).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Methylmaltosid nimmt bei der erschöpfenden Methylierung nur 6 Methyle auf und wenn das Produkt hydrolysiert wird, entsteht neben Tetramethylglucose eine Dimethylpentose, die wahrscheinlich ein Derivat der Arabinose ist. Der so nachgewiesene Abbau tritt fast ohne Zweifel bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Octaacetylmaltose auf⁴⁾.

¹⁾ James Colquhoun Irvine u. Ettie Stewart Steele, Journ. Chem. Soc. London **117**, 1474 bis 1489 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 728.

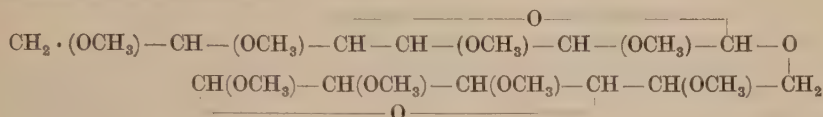
²⁾ D. H. Brauns, Journ. of Amer. Chem. Soc. **42**, 1846—1854 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 74.

³⁾ Hudson u. Brauns, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 1220 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 409.

⁴⁾ James Colquhoun Irvine u. James Scott Dick, Journ. Chem. Soc. **115**, 593 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 158.

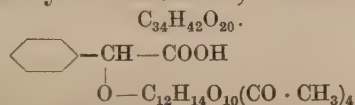
Derivate: Heptaacetylmethylmaltosid. In der Acetobrommaltose wird Brom durch Methoxyl ersetzt¹⁾. Schmelzpunkt 125° (unkorr.); $[\alpha]_D^{20} = +53,5^\circ$ (1,5781 g Substanz in 50 ccm Chloroform. Rechtsdrehung 6,17° im 40-ccm-Rohr)²⁾.

Heptamethylmethylmaltosid³⁾ $C_{20}H_{38}O_{11}$ ³⁾.



Aus Maltose, Dimethylsulfat und 30 proz. wässriger Natronlauge; bis zum Verschwinden des Reduktionsvermögens arbeitet man bei 35–40°, dann bei 70°, schließlich erhitzt man auf 100°, wobei die Reagenzien so zugesetzt werden, daß die Lösung immer schwach alkalisch bleibt. — Das mit Chloroform ausgezogene Produkt ist ein farbloser Sirup, Siedepunkt unter 0,09 mm 189–190°. $n_D = 1,4698$, $[\alpha]_D = +81,4^\circ$ ($c = 1,345$ in Wasser); $[\alpha]_D = +89,6^\circ$ ($c = 1,395$ in Alkohol); reduziert nicht. Liefert bei der Hydrolyse mit 5 proz. Salzsäure bei 85–100° Tetramethylglucose (mit den Methylgruppen am 2., 3., 5. und 6. Kohlenstoff) und 2, 3, 5-Tri-methylglucose.

Heptaacetyl-maltosido-d, l-mandelsäure.⁴⁾



Darstellung: Aus d, l-mandelsaurem Silber mit Acetobrommaltose in sehr schlechter Ausbeute und nicht ganz rein erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorph und schwach rechtsdrehend. Die Zahlen für $[\alpha]_D$ schwankten zwischen +9 und +35°. — Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Ist der acetylierten Amygdalinsäure ähnlich.

β -Methylgentiobiosid.⁵⁾

Mol.-Gewicht: 356,26.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{21}O_{10} \cdot \text{OCH}_3$.

Bildung: Entsteht bei der Verseifung der Heptaacetylverbindung mit Bariumhydroxyd.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzpunkt 98° (unkorr.), $[\alpha]_D^{20} = -36^\circ$ in Wasser, in einer 8–9 proz. Lösung. Reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

Derivate: Heptaacetyl-methylgentiobiosid. β -Octaacetylgentiobiose wird mit Bromwasserstoff in Eisessig in die amorphe Acetobromverbindung der Gentiobiose umgewandelt, welche bei der Behandlung mit Silbercarbonat und Methylalkohol die gewünschte Verbindung liefert. — $C_{12}H_{14}O_{10}(C_2H_5O)_7 \cdot \text{OCH}_3$. — Schmelzpunkt 82° (korr.); $[\alpha]_D^{20} = -18,8$ – $-18,9^\circ$ in etwa 10 proz. Chloroformlösung.

Heptaacetyl-methylcellobiosid.



Mol.-Gewicht: 650,44.

Zusammensetzung: $C_{27}H_{38}O_{18}$.

Darstellung⁶⁾: 15 g Acetobromcellobiose werden in 50 ccm abs. Methylalkohol suspendiert, dann 200 ccm trocknen Benzols zugegeben und mit 4 g Silberoxyd auf der Maschine 2 Stunden

¹⁾ Dale, Journ. of Amer. Chem. Soc. **37**, 2745 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 603.

²⁾ C. S. Hudson u. Ralph Sayre, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 1867–1873 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1123.

³⁾ Walter Normann Haworth u. Grace Cumming Leitch, Journ. of Chem. Soc. **115**, 809 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 159.

⁴⁾ P. Karrer, Rosa Baumgarten, S. Günther, W. Harder u. Lina Lang, Helv. chim. acta **4**, 130 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 880.

⁵⁾ C. S. Hudson u. J. M. Johnson, Journ. of Amer. Chem. Soc. **39**, 1272 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 675.

⁶⁾ Géza Zemplén, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 1002 [1920].

geschüttelt. Das Filtrat ist alsdann bromfrei. Um das Präparat frei von reduzierenden Substanzen zu erhalten, ist 4—5 mal zu wiederholendes Umkrystallisieren aus heißem Alkohol nötig. Es empfiehlt sich zur Reinigung auch das Auflösen in Aceton, Verdünnen mit abs. Äther und Ausfällen mit Petroläther. Bei der wiederholten Reinigung der Substanz entstehen große Verluste, so daß die Ausbeute an Reinpräparat nur 3 g beträgt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sehr kleine farblose Nadelchen, die bei 180° schmelzen. Die Löslichkeiten sind mit denjenigen des Heptaacetyl-benzylcellobiosids analog¹⁾. Schmelzpunkt 187°. $[\alpha]_D^{20} = -25,1^\circ$ (1,4962 g in 50 ccm Chloroform, Linksdrehung 3,00° in 40-cm-Rohr²⁾). Gibt bei der Spaltung mit Bromwasserstoffsäure in Eisessiglösung Acetobromcellobiose¹⁾.

Äthylcellosid (Äthylcellobiosid).³⁾

Mol.-Gewicht: 370,28.

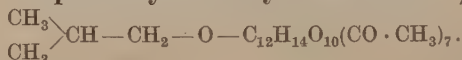
Zusammensetzung: $C_{12}H_{21}O_{10} \cdot O \cdot C_2H_5$.

Bildung: Durch Verseifung der Heptaacetylverbindung mit Barytwasser.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorph, hygroskopisch. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Äther. Reduziert Fehlingsche Lösung beim Aufkochen, wahrscheinlich infolge einer hartnäckig anhaftenden Verunreinigung oder Zersetzung durch die heiße Lauge. — $[\alpha]_D = -9,55^\circ$ (in Wasser, $p = 0,998$). Spez. Gewicht 1,0705. — Bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird die Heptaacetylverbindung zurückgewonnen.

Derivate: Heptaacetyläthylcellosid $C_{22}H_{40}O_{18}$. — Aus Acetobromcellobiose und Silbercarbonat mit Alkohol. — Ausbeute sehr gut. — Nadeln Schmelzpunkt 184°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, schwer löslich in Äther und Wasser. Fehlingsche Lösung wird beim Kochen auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren sehr schwach reduziert. $[\alpha]_D = -24,76^\circ$ (0,5746 g in 20,826 g Chloroform).

Heptaacetyl-isobutyl-cellobiosid.⁴⁾



Mol.-Gewicht: 692,50.

Zusammensetzung: $C_{30}H_{44}O_{18}$.

Darstellung: 15 g Acetobromcellobiose werden in 250 ccm trockenem Benzol suspendiert, 8 g Isobutylalkohol und 10 g Silbercarbonat zugegeben und zunächst mit der Hand, dann 3 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Da die Abspaltung des Broms sehr langsam vor sich geht, so wird am Rückflußkühler in gelindem Sieden gehalten, bis die Bromabspaltung vollständig wird, wozu etwa weitere 3 Stunden notwendig sind. Das Filtrat wird einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei der Überschuß des Isobutylalkohols und das Benzol übergehen. — Zunächst scheidet sich das Cellobiosid ölig aus, wird aber nach einigem Stehen krystallinisch. Zur Reinigung wird es in heißem Alkohol gelöst und heißes Wasser bis zur Trübung zugegeben. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in schönen Krystallen aus. Um ein von reduzierenden Substanzen freies Produkt zu erhalten, ist dreimaliges Umkrystallisieren nötig, wobei die Ausbeute auf 4,2 g sinkt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln, die bei 196—197° schmelzen. — 0,858 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 22,983 g, spez. Gewicht 1,517, drehen Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 19° um 1,22° nach links, mithin $[\alpha]_D^{12} = -21,5^\circ$ in Chloroform. — Bei der Spaltung mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig erhält man Acetobromcellobiose.

Heptaacetyl-benzyl-cellobiosid.⁵⁾

Mol.-Gewicht: 726,51.

Zusammensetzung: $C_{33}H_{42}O_{18}$
 $C_6H_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} - \text{C}_{12}H_{14}O_{10}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_7.$

¹⁾ Géza Zemplén, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 1002 [1920].

²⁾ C. S. Hudson u. Ralph Sayre, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 1867 [1916]; Chem. Centralblatt **1916**, II, 1123.

³⁾ P. Karrer, C. Nägeli u. L. Lang, Helv. chim. acta **3**, 573 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 889.

⁴⁾ Géza Zemplén, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 1003 [1920].

⁵⁾ Géza Zemplén, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 1000 [1920].

Darstellung: 25 g Acetobromcellobiose werden mit 150 ccm trockenem Benzol übergossen und nach Zusatz von 50 g Benzylalkohol und 10 g trockenem Silbercarbonat zunächst mit der Hand, dann nach der Lüftung des Gefäßes auf der Maschine geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wird, um die Filtrierbarkeit zu erleichtern, mit 150 ccm Alkohol versetzt und vom Bromsilber abfiltriert. Das Filtrat wird direkt mit Wasserdampf destilliert, wobei das Lösungsmittel und der Überschuß des Benzylalkohols übergehen. Bald erstarrt das zurückbleibende Öl beim Erkalten krystallinisch. Zur Reinigung wird das Rohprodukt zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, wobei die anfangs reduzierende Substanz ihr Reduktionsvermögen einbüßt. Ausbeute 12 g.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus heißem Alkohol in zentimeterlangen, sehr dünnen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln, die beim Erhitzen im Capillarrohr bei 190° zu sintern beginnen und bei 193° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol und Essigäther, schwer in Benzol und sehr schwer in Äther. — 0,324 g in Chloroform gelöst, Gesamtgewicht 22,596 g, spez. Gewicht 1,491, drehten Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr um 0,80° nach links, mithin

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-80 \cdot 22,596}{1,491 \cdot 0,324} = -37,4^\circ.$$

Bei der Spaltung mit Bromwasserstoffsäure in Eisessiglösung entstehen Acetobromcellobiose und Benzylbromid.

Heptaacetyl-phenylcellobiosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 712,48.

Zusammensetzung: $C_6H_5-O-C_{12}H_{14}O_{10}(CO \cdot CH_3)_7 = C_{32}H_{40}O_{18}$.

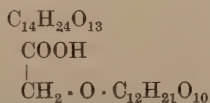
Darstellung: 10 g trockenes Chinolin werden mit 80 g trockenem Phenol versetzt und 25 g Acetobromcellobiose zugegeben. Letztere geht rasch in Lösung. — Das Reaktionsgemisch wird jetzt mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen und 1½ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit wird es einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei überschüssiges Chloroform und Phenol übergehen. Es bleibt ein dunkles Öl zurück, das langsam erstarrt. Das Produkt wird aus Alkohol umkrystallisiert, woraus es sich in etwas gefärbten, orangegelblichen Nadeln ausscheidet. Die Ausbeute beträgt 8,7 g oder 34% der Theorie. Die Substanz ist leicht frei von reduzierenden Substanzen zu bekommen, dagegen kann sie durch mehrmaliges Umkrystallisieren, sogar unter Benutzung von Tierkohle, nicht farblos erhalten werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Winzige, gelblichgrau gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 193°. Bromwasserstoff in Eisessig gelöst spaltet Acetobromcellobiose ab.

Cellosido-glykolsäure.²⁾

Mol.-Gewicht: 400,26.

Zusammensetzung: 41,99% C; 6,04% H.



Darstellung: 10 g feingepulverter reiner Heptaacetylcellosidoglykolsäure-äthyl-ester³⁾ werden mit 30 g gepulvertem krystallisiertem Bariumhydroxyd und 500 ccm Wasser bis zur Lösung geschüttelt, was mehrere Stunden in Anspruch nimmt. Die Flüssigkeit bleibt dann noch 1½ bis 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Da die genaue Ausfällung des Bariums mit Schwefelsäure aus einem unbekannten Grunde hier Schwierigkeiten bereitet, so ist es besser, die Cellosidoglykolsäure als Bleisalz zu isolieren. Für den Zweck wird zunächst der allergrößte Teil des Bariums kalt gefällt, die filtrierte Lösung, die keine überschüssige Schwefelsäure enthalten darf, auf etwa 50 ccm unter geringem Druck eingengt, dann stark ammoniakalisch ge-

¹⁾ Géza Zemplén, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 1003 [1920].

²⁾ Emil Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **107**, 176—202 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 86.

³⁾ Emil Fischer u. Gerda Anger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 864 [1919].

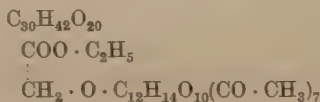
macht, und mit 50 ccm einer 10proz. Bleiacetatlösung gefällt. Der farblose amorphe Niederschlag wird abgesaugt, mit schwach ammoniakalischem Wasser gründlich ausgewaschen, dann auf Ton getrocknet, gepulvert, in 100 ccm Wasser aufgeschlämmt, und unter kräftigem Schütteln mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die von Bleisulfid abfiltrierte Lösung hinterläßt beim Verdampfen unter geringem Druck die Cellosidoglykolsäure als farblose schaumige Masse. Diese löst sich bis auf einen ganz geringen flockigen Rückstand in wenig trockenem Methylalkohol. Versetzt man die Lösung bis zur Trübung mit Essigester und läßt im Vakuumexsiccator verdunsten, so scheidet sich die Cellosidoglykolsäure in mikroskopischen, ziemlich kompakten, vielfach zu Aggregaten vereinigten Krystallen ab. Ausbeute 55% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Beim raschen Erhitzen zersetzt sich die Säure nach vorherigem Sintern bei 195°. Leicht löslich in Wasser, ist, einmal krystallisiert, auch in Methylalkohol schwer löslich. In indifferenten organischen Solvenzien ist sie schwer oder gar nicht löslich. $[\alpha]_D = -25,12^\circ$ (in Wasser, $\lambda = 2,59^\circ$). Gesamtgewicht der Lösung 1,6201 g, Einwaage 0,1601 g, spez. Gewicht der Lösung 1,044, 1-dm-Rohr).

Heptaacetyl-cellosido-glykolsäure-äthylester.¹⁾

Mol.-Gewicht: 722,49.

Zusammensetzung: 49,85% C, 5,86% H.



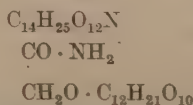
Darstellung: 50 g Acetobromcellose, 20 g Silberoxyd und 200 g Glykolsäureäthylester werden bei Zimmertemperatur auf der Maschine geschüttelt. Die Abspaltung des Broms dauert 6—10 Stunden. Es wird abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen, das Filtrat in die vierfache Menge Wasser gegossen. Das ausfallende Öl erstarrt bald, wird abgesaugt, getrocknet und in 200 ccm heißem Alkohol gelöst, mit Tierkohle aufgeköcht und filtriert. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt. Die Mutterlauge liefert eine zweite Krystallisation. Gesamtausbeute 35 g. Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung (vielleicht beigemengte Heptaacetyl-cellose). Durch 7—9 maliges Umkrystallisieren erhält man 10—12 g eines Produktes, das die Fehlingsche Lösung in der Hitze nur noch in Spuren reduziert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzpunkt 161—163° (korr.). Leicht löslich in Essigäther, Aceton, Chloroform, Benzol, warmem Methylalkohol, heißem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Äthylalkohol und heißem Wasser und kaum in Äther und Petroläther.

Glykolsäureamid-cellosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 399,28.

Zusammensetzung: 42,09% C, 6,31% H, 3,51% N.



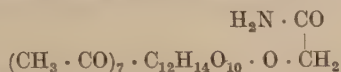
Darstellung: 20 g gereinigter Heptaacetyl-cellosido-glykolsäureester werden mit 200 ccm trockenem Methylalkohol übergossen und unter Kühlung durch Kältemischung trockenes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei entsteht eine klare Lösung, die man 30 Stunden aufbewahrt, dann unter vermindertem Druck eindampft. Der Rückstand wird zweimal mit Essigäther ausgezogen, dann in 50 ccm heißem Wasser gelöst und langsam mit der vierfachen Menge Aceton versetzt. Dabei krystallisiert das Amid in einer Ausbeute von 85% aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zu Rosetten vereinigte Prismen. Schmelzpunkt 150—152° (korr.). $[\alpha]_D^{25} = -27,79^\circ$ (in Wasser, 0,1274 g Substanz, Ges.-Gewicht 1,2711 g, spez. Gewicht 1,0375, $\alpha = -2,89^\circ$, 1-dm-Rohr). Leicht löslich in Wasser, Eisessig und heißem Methylalkohol, schwerer in heißem Äthylalkohol und nur sehr schwer in Essigäther, Aceton, Äther und Petroläther. Mit Alkalien erwärmt, entwickelt sie Ammoniak. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. Geschmack schwach süß.

¹⁾ Emil Fischer u. Gerda Anger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 854—868 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 517.

Physiologische Eigenschaften: Wird von Emulsin gespalten.

Derivate: Glykolsäureamid-cellosid-heptaacetat

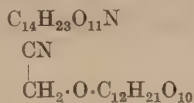


Aus 10 g Amid-cellosid mit 22 ccm trockenem Pyridin und der gleichen Menge Essigsäureanhydrid 30 Minuten geschüttelt, dann 24 Stunden stehenlassen, Eingießen in 250 ccm Wasser und Umkrystallisieren des Rohproduktes aus 300 ccm Alkohol. Ausbeute 92% der Theorie. — Konzentrisch vereinigte Nadeln. Schmelzpunkt 205—206°. $[\alpha]_D^{18} = -20,60$ (in Aceton, 0,1292 g Substanz, Ges.-Gewicht 1,2984 g, spez. Gewicht 0,8287, $\alpha = -1,70^\circ$, 1-dm-Rohr). Leicht löslich in Essigäther, Aceton, Chloroform, Eisessig, warmem Benzol, heißem Methyl- und Äthylalkohol, schwer in kaltem Alkohol, kaum in Äther und Petroläther. Etwas löslich in kaltem Wasser.

Glykolnitril-cellosid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 381,26.

Zusammensetzung: 44,08% C, 6,08% H, 3,67% N.



Darstellung: 2 g Glykonitril-cellosid-heptaacetat werden in 250 ccm trockenem warmem Methylalkohol gelöst und nach Abkühlung auf Zimmertemperatur 6 ccm bei 0° gesättigtes methyllkoholisches Ammoniak zugesetzt. Nach sechsstündigem Stehen wird die farblose Lösung unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand in 10 ccm trockenem Methylalkohol gelöst und wieder verdampft. Die Masse wird jetzt mit 50 ccm warmem Essigäther durchgeschüttelt. Das zähflüssige Cellosid erstarrt beim Reiben amorph. Ausbeute 70%.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin in 24 Stunden bei 37° vollständig hydrolysiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Hygroskopisch. Bei 80° fängt das Präparat an sich zu erweichen, bei 108° zersetzt es sich. $[\alpha]_D^{18} = -28,74^\circ$ (in Wasser, 0,00965 g Substanz, Gesamtgewicht 0,17357 g, spez. Gewicht 1,014, $\alpha = -0,81^\circ$, 0,5-dm-Rohr). Leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Pyridin und heißem Äthylalkohol. In Aceton und Essigäther schwer löslich.

Derivate: Glykolnitril-cellosid-heptaacetat: $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_{10}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_7$. — 2 g Glykolamid-cellosid-heptaacetat werden mit 15 ccm Phosphoroxychlorid übergossen und in einem Bad von 68° erwärmt. Bei anhaltendem Schütteln entsteht nach 5 Minuten eine klare Lösung, die man noch 20 Minuten bei gleicher Temperatur läßt und dann durch Verdampfen unter vermindertem Druck aus einem Bade von 35—40° von dem größten Teil des Oxychlorids befreit. Der meist farblose, teilweise krystallinische Rückstand wird zur Zerstörung des noch vorhandenen Phosphoroxychlorids gründlich mit Eiswasser verrieben, wobei er krystallinisch erstarrt. Nach einstündigem Aufbewahren bei 0° wird abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen, auf Ton getrocknet und in 80 ccm heißem Alkohol gelöst. Ausbeute 50%. — Konzentrisch angeordnete Nadelchen. Schmilzt bei 200—202°. $[\alpha]_D^{17} = -26,78^\circ$ (in trockenem Aceton, Substanz 0,1194 g, Gesamtgewicht 1,2006 g, spez. Gewicht 0,8261, $\alpha = -2,20^\circ$, 1-dm-Rohr). Leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, Eisessig, warmem Benzol und Methylalkohol, schwerer in Äthylalkohol, sehr schwer in Wasser, Äther und Petroläther.

Cellosido-dl-mandelsäure.²⁾

Derivate: Heptaacetylcellosido-dl-mandelsäure, $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{O}_{20}$. — Aus Acetobromcellobiose und dl-mandelsaurem Silber in Tetrahydronaphthalin. — Farblose Nadelchen, Schmelz-

¹⁾ Emil Fischer u. Gerda Anger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 854—868 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 517.

²⁾ P. Karrer, C. Nägeli u. L. Lang, Helv. chim. acta **3**, 573 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 889.

punkt 179—182°. — Leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, schwer löslich in Äther und Wasser. $[\alpha]_D =$ etwa -44° in Chloroform. Fehling'sche Lösung wird erst nach der Hydrolyse mit Salzsäure reduziert.

β -Methylactosid (Bd. II, S. 607).

Derivate: Hexamethylmethylactosid¹⁾ $C_{19}H_{36}O_{11} = C_{12}H_{15}O_4(OCH_3)_7$. Entsteht bei der Fraktionierung des Reaktionsproduktes nach einmaliger Methylierung der Lactose. — Flüssigkeit, Siedepunkt bei 0,38 mm 204—210°; Brechungsexponent $n_D = 1,4760$ $[\alpha]_D = +7,47$ bei $c = 4,28$ in Wasser. —

Heptamethyl-methylactosid¹⁾ $C_{20}H_{38}O_{11} = C_{12}H_{11}O_3(OCH_3)_8$. Aus 30 g Lactose in möglichst wenig Wasser, 114 ccm Dimethylsulfat und 111 g Natronlauge in 210 ccm Wasser. Der Zusatz der Agenzien zum Milchezucker erfolgt langsam zu je einem Achtel bei allmählich steigender Temperatur, wobei ein zeitweiliger Überschuß an Alkali vermieden werden muß; zum Schluß wird $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 100° erhitzt; das mittels Chloroform isolierte Produkt wird ein zweites Mal methyliert, wobei auch Silberoxyd und Methyljodid verwendet werden können. Farblose Nadeln aus Petroläther. Schmelzpunkt 77—82°. Siedepunkt bei 0,05 mm 195°; Brechungsexponent $n_D = 1,4675$; $[\alpha]_D = +5,19^\circ$ bei $c = 0,771$ in Wasser; $[\alpha]_D = -16,87$ bei $c = 1,482$ in abs. Alkohol; $[\alpha]_D = -13,04^\circ$ bei $c = 1,459$ in Methylalkohol. Nach der Hydrolyse mit 5 proz. Salzsäure wird Tetramethylgalaktose in Form des Amids abgeschieden.

Polyoside.

Methyltrimaltosid.²⁾ (?)

Zusammensetzung; $C_{37}H_{64}O_{21}$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Enthält 1 Mol. H_2O , das erst bei 100° (40 mm) abgegeben wird. $[\alpha]_D = -124,0^\circ$ ($c = 1,057$ in Wasser).

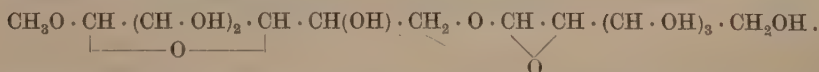
Methyltetraglucosid.²⁾ (?)

Zusammensetzung; $C_{25}H_{44}O_{21}$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: $[\alpha]_D = +98,1^\circ$ ($c = 0,907$ in Wasser).

Methyldigalaktosid.²⁾ (Methyl-glucosid der Digalaktose.) (?)

Zusammensetzung; $C_{13}H_{24}O_{11}$.



Bildung: Entsteht beim Einengen einer Lösung von 10 g Gleichgewichtsgemisch von α - und β -Methylgalaktosid in 50 ccm 0,25 proz. methylalkoholischer Salzsäure; ebenso aus α - oder γ -Methylgalaktosid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißer amorpher Stoff, aus Methylalkohol durch abs. Alkohol gefällt, sehr zerfließlich. $[\alpha]_D = +101,1^\circ$ in Wasser. Reduziert Fehling'sche Lösung erst nach Hydrolyse, aber $KMnO_4$ sofort. Während der Hydrolyse wächst zunächst die Drehung infolge der Bildung von α -Methylgalaktosid, neben dem aber sicher auch die β -Form entsteht, darauf nimmt sie bis zur Drehung der Galaktose ab.

Methyltetragalaktosid.²⁾ (?)

Zusammensetzung; $C_{25}H_{44}O_{21}$.

Bildung: Aus 10 g Galaktose in 50 ccm 0,25 proz. methylalkoholischer Salzsäure beim Eindampfen auf dem Dampfbade.

¹⁾ Walter Norman Haworth u. Grace Cumming Leitch, Journ. Chem. Soc. **133**, 188 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 515.

²⁾ Mary Cunningham, Journ. Chem. Soc. London **113**, 596—604 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 715.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißer amorpher Stoff aus Methylalkohol durch abs. Alkohol gefällt. $[\alpha]_D = +94,0^\circ$ ($c = 1,6590$ in Wasser), wird durch $1/100$ n-Salzsäure zu Galaktose hydrolysiert.

B. Natürliche Glucoside.

Konstitution bzw. Konfiguration: Fast sämtliche Glucoside sind bekanntlich linksdrehend, während die Hydrolyse rechtsdrehende Glucose liefert. Daraus konnte man schließen, daß die Glucosegruppierung im Molekül der Glucoside nicht enthalten ist, sondern durch eine andere, verwandte, jedoch linksdrehende Gruppierung ersetzt ist. — Aus den Produkten der Vakuumdestillation folgern Pictet und Goudet¹⁾, daß in den Glucosiden die Glucose als Lävoglucosan enthalten ist.

Die von Pictet und Goudet über die Konstitution der β -Glucoside entwickelten Vorstellungen sind durch die neue Lävoglucosanformel als falsch erwiesen²⁾.

Zum Nachweis der β -Konfiguration von Glucosiden eignet sich die Destillation im Vakuum genau so gut wie die Behandlung mit Emulsin³⁾.

Bildung: Keimende Samen, die mit aromatischen Substanzen behandelt werden, lassen im Innern der Pflanzen die Entstehung der entsprechenden Glucoside erkennen. Sowohl in Maiskörnern als auch in Bohnen, die auf mit 1 proz. Saligeninlösung getränkten Filtrierpapier zum Keimen gebracht wurden, konnte Salicin nachgewiesen werden. Auch bei Versuchen mit Benzylalkohol konnten Spuren einer glucosidartigen Verbindung erhalten werden, welche beim Kochen mit Salzsäure Benzylalkohol zurückliefert. Hydrochinon ließ in Bohnen eine Verbindung, wahrscheinlich Arbutin, entstehen, die beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Hydrochinon regeneriert. Die keimenden Samen bilden also wie die ausgewachsenen Pflanzen Glucoside⁴⁾.

Nachweis: Die Anwendung der biochemischen Methode bei den Blättern von *Arbutus Unedo* L., *Arbutus Menziesii*, *Azalea mollis*, *Calluna vulgaris*, *Kalmia latifolia*, *Vaccinium Myrtillus* hat ergeben, daß sämtliche Blätter ein durch Emulsin spaltbares Glucosid enthalten⁵⁾.

Von 18 Orchisarten der Gattungen *Aceras*, *Loroglossum*, *Orchis*, *Ophrys* und *Platanthera* wurden rechtsdrehende, von *Gymnadenia*, *Limodorum*, *Cephalanthera*, *Epipactis*, *Neottia* wurden linksdrehende Auszüge erhalten. Alle enthielten einen durch Invertin hydrolysierbaren Zucker, der in den meisten Fällen Rohrzucker sein dürfte. Nur *Neottia nidus avis* enthält einen anderen Zucker mit der Reduktionszahl 122, während Rohrzucker eine solche von 603 verlangt. Alle enthielten ferner ein oder mehrere durch Emulsin spaltbare Glucoside, die enzymolytischen Reduktionszahlen schwankten zwischen 284 und 687, bei der Mehrzahl aber war sie zwischen 400 und 500, woraus zu schließen ist, daß alle untersuchten Arten dasselbe Glucosid enthalten⁵⁾.

Unter 281 im Laboratorium von Bourquelot untersuchten Phanerogamen erwiesen sich 205 als glucosidhaltig. Isoliert wurden bisher die Glucoside aus 56 Pflanzen⁶⁾.

Physiologische Eigenschaften: Die Glucoside der Pflanzen können als eine Form der Mobilisierung der Abfallprodukte der Zelltätigkeit betrachtet werden. Die Phenolreste, welche für die Pflanze schädlich sind, werden durch die Glucose löslich gemacht und in die peripheren Teile der Rinde geführt. In zweiter Linie können die Glucoside zersetzt werden; der Zucker wird von der Pflanze aufgenommen, die in Freiheit gesetzten Phenolkomponente oxydiert

¹⁾ Amé Pictet u. Henry Goudet, *Helv. chim. acta* **2**, 698—703 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 654.

²⁾ Amé Pictet u. Marc Cramer, *Helv. chim. acta* **3**, 640 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 879.

³⁾ G. Ciamician u. C. Ravenna, *Atti della R. Accad. dei Lincei*, Roma [5] **25**, I, 3—7 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, II, 20; *Ann. de chim. et de phys.* [9] **6**, 5—12 [1916].

⁴⁾ Em. Bourquelot u. A. Fichtenholz, *Journ. de Pharm. et de Chim.* [7] **8**, 158—164 [1913]; *Chem. Centralbl.* **1913**, II, 1310.

⁵⁾ Em. Bourquelot u. M. Bridel, *Journ. de Pharm. et de Chim.* [7] **10**, 14—18, 66—72 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 593.

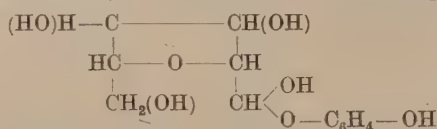
⁶⁾ Em. Bourquelot, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **171**, 423 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 801.

und liefert die Phlobaphene und verschiedenen Farbstoffe der Blätter. Die Rolle der Glucoside als Nährstoffe der Pflanze ist demnach sehr reduziert¹⁾.

Die Hypothese von A. Goris über die Rolle der Glucoside wird nicht als richtig anerkannt. Die Erfahrungen ließen im Gegenteil den Schluß zu, daß die Glucoside vielmehr Substanzen seien, welche durch die sie hervorbringenden Pflanzen in einem gewissen Grade oder zu gewissen Zeiten ausnutzbar seien²⁾.

Arbutin (Bd. II, S. 608; Bd. VIII, S. 328).

Konstitution: Nach Pictet³⁾ leitet sich Arbutin von Lävoglucosan ab.



Durch die neue Lävoglucosanformel ist obige Konstitution falsch geworden⁴⁾. —

Vorkommen: Wahrscheinlich in *Vaccinium Myrtillus* L. In den Blättern von *Hakea laurina* R. Br.⁵⁾.

Bildung: Keimende Bohnen mit Hydrochinon behandelt, bildeten eine glucosidartige Verbindung, wahrscheinlich Arbutin, die beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Hydrochinon regeneriert⁶⁾.

Nachweis: Prüfung der Bärentraubenblätter durch Zusatz von FeSO_4 zum wässrigen Auszug nach D. A. B.-Verfahren zeigt Gerbsäure an. Mit in Harn aufgelöstem Arbutin erhält man keine Blaufärbung, sondern Nachdunkeln der Harnfarbe und Grünfärbung. Nach Genuß von Bärentraubenblätterttee entleerter Harn ist grünlich, nach längerem Genuß olivgrün, beim Stehen wird er braungelb. Arbutin reduziert Fehlingsche Lösung nicht, sondern die im Harn enthaltene Gerbsäure⁷⁾.

Physiologische Eigenschaften: Drusenstreptokokkus spaltet Arbutin in geringem Grade⁸⁾. Wird durch Hefe nicht gespalten⁹⁾. Keine Bildung von Säuren durch *Bacillus phenologenes* in Peptonwasser mit Arbutin usw.¹⁰⁾. Wird von den beiden Ricinuslipasen (Jalandersche und Falk-Nelsonsche), durch das Phasin der schwarzen Sojabohnen, durch das Enzym der Samen der blauen Lupine, durch das Samenphasin von *Phaseolus Max*, durch das Enzym der *Sphenostylis stenocarpa*, der Erderbse, der Erdnuß, durch den Samenauszug von *Datura Stramonium*, *Digitalis purpurea*, *Delphinium Consolida*, *Atriplex hortensis*, *Strophanthus gratus*, durch die Enzyme der Sesamkuchen, Sesamsamen energisch, durch die Enzyme der Apfelsinenkerne, Citronenkerne, Apfelkerne, Erlensamen und Kanariengrassamen schwach gespalten.

Wird durch die Extrakte aus Robinienrinde und Robiniensamen, durch Urease, durch die Phasine der weißen und grünen Sojabohnen, durch das Samenphasin von *Phaseolus Mungo* nicht gespalten¹¹⁾.

¹⁾ A. Goris, Bull. des Sc. pharm. **22**, 99—110 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 850. — A. Goris, Rev. gén. des Sc. pures et appl. **32**, 337 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 448.

²⁾ J. Vintilescu, Buletinul de Chimie **17**, 128—138 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 851.

³⁾ Amé Pictet u. Henry Goudet, Helv. chim. acta **2**, 698—703 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 654.

⁴⁾ Amé Pictet u. Marc Cramer, Helv. chim. acta **3**, 640 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 879.

⁵⁾ Em. Bourquelot u. H. Hérissé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **168**, 414—417 [1919]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **19**, 251—255 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 196.

⁶⁾ G. Ciamician u. C. Ravenna, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**, I, 3—7 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 20.

⁷⁾ Hans Salomon, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 138—139 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 955.

⁸⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **76**, 111—118 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

⁹⁾ Th. Bokorny, Allgem. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **56**, 1645—1647 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 895.

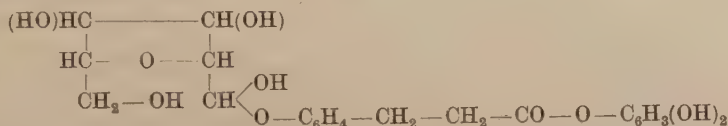
¹⁰⁾ Albert Berthelot, Annales de l'Inst. Pasteur **32**, 17—36 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 130.

¹¹⁾ Iwan L. Wakulenko, Landwirtsch. Versuchsstation **32**, 313—391 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1959.

Physikalische und chemische Eigenschaften: 50 g Arbutin ergaben bei der Vakuumdestillation 8 g wässrige Flüssigkeit, 28,5 g feste Produkte, 9,5 g Rückstand. — Die Flüssigkeit enthält Furfuröl. — Die feste Masse wurde mit Äther behandelt. — Aus der ätherischen Lösung wurde Hydrochinon, aus der wässrigen Lösung Lävoglucosan isoliert¹⁾.

Phlorrhizin (Bd. II, S. 611; Bd. VIII, S. 331).

Konstitution: Nach Pictet¹⁾ enthält das Phlorrhizin einen Lävoglucosanrest folgender Konstitution entsprechend:



Nach der neuen Lävoglucosanformel erwies sich diese Konstitution als falsch²⁾.

Nachweis: Zum Nachweis empfiehlt sich eine Eisenchloridlösung (offizinelle Lösung auf 1 : 100 verdünnt, wobei die Grenze der Reaktionsfähigkeit eine 0,001786proz. Lösung darstellt). — Mit Millons Reagens ist die Grenze eine 0,001976proz. Lösung, wobei noch ein braunroter Niederschlag bzw. braunrote Färbung entsteht. Mit Quecksilberoxydnitrat entsteht ein weißer Niederschlag bzw. eine Trübung; die Grenze liegt bei einer 0,0004226proz. Lösung. — Die Grenze der Extrahierbarkeit des Phlorrhizins aus einer wässrigen Lösung mit Äthyläther, Amylalkohol liegt bei 0,1 mg Phlorrhizin in 100 ccm Wasser³⁾.

Physiologische Eigenschaften: Dient nicht als C-Quelle für Hefe⁴⁾. In Aufschwemmung bzw. Lösung von 1% mit KNO₃ und den üblichen Nährsalzen zeigt es sich für eine ganze Anzahl von Organismen (Pilze und Hefen) als ziemlich gute C-Quelle. Von Spaltprodukten konnten in den Kulturen Glucose und Phloroglucin nachgewiesen werden. Mucor wächst schlecht⁵⁾. Die kleinste beim Hund noch Diabetes verursachende Dose ist 6,001 g⁶⁾. Injektion von Phlorrhizin bei hungernden Hunden steigert die Phenolausscheidung im Harn, was aber wahrscheinlich nur auf Spaltprodukte dieser Substanz selbst zurückzuführen ist⁷⁾.

Subcutane Injektion von 2 ccm 0,1proz. Phlorrhizinlösung bewirkt beim Frosch eine 1 bis 4 Tage anhaltende Glucosurie (0,16—0,18%) und Hyperglykämie⁸⁾.

Phlorrhizinisierten Hunden wurden per os die verschiedenartigsten Eiweißkörper verabreicht und der Harn der Tiere wurde stündlich auf seinen Gehalt an Stickstoff und an Glucose untersucht. — Die Versuche zeigen, daß jeder Eiweißkörper im phlorrhizinisierten Organismus eine bestimmte Menge Glucose erzeugt. — Die Ausbeute betrug 50—80% vom Gewicht des verabreichten Proteins und entsprach annähernd dem bei der Hydrolyse sich ergebenden Verhältnis der glucogenetischen Aminosäuren des Proteins zu den Gesamtaminosäuren. — Pflanzliche und tierische Proteine werden unter günstigen Bedingungen im tierischen Organismus gleich schnell abgebaut. Die gesamte Extraglucose und der gesamte Stickstoff wurden innerhalb von 9 Stunden nach Aufnahme der Eiweißkörper ausgeschieden⁹⁾.

In Phlorrhizinglucosurie aufgenommene Glucose wird annähernd mit derselben Geschwindigkeit resorbiert und ausgeschieden, mit welcher entsprechende (die gleiche Zuckermenge liefernde) Mengen von Glykokoll oder Alanin resorbiert, desamidiert, in Zucker umgewandelt

¹⁾ Amé Pictet u. Henry Goudet, *Helv. chim. acta* **2**, 698—703 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 654.

²⁾ Amé Pictet u. Marc Cramer, *Helv. chim. acta* **3**, 640 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 879.

³⁾ Ernst Griese, *Beiträge z. Physiol.* **1**, 23 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 89.

⁴⁾ Th. Bokorny, *Allgem. Brauer- u. Hopfen-Ztg.* **56**, 1645—1647 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 895.

⁵⁾ F. Boas, *Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt.*, **44**, 695—701 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, I, 431.

⁶⁾ S. Fromm, *Beitr. Phys.* **1**, 287—312 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, II, 1048.

⁷⁾ Harry Dubin, *Journ. of Biolog. Chem.* **26**, 69—91 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1917**, I, 592.

⁸⁾ Brinkmann, *Arch. néerland. d. Phys. de l'homme et des animaux* **5**, 136—140 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 780.

⁹⁾ N. W. Jannay, *Journ. of Biolog. Chem.* **20**, 321—350 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1915**, II, 479.

und dann als Zucker ausgeschieden werden ¹⁾. — Nach Verabreichung von Äthyllactat an einen phlorrhizinisierten Hund erschienen im Harn nur 40% der Glucose, die aus dem Milchsäureradikal sich hätte bilden können ¹⁾.

Es wurden Stoffwechsel und Wärmeproduktion von normalen und von phlorrhizinisierten Hunden untersucht, denen Glykokoll, Alanin, Glucose, Fructose, Galaktose, Rohrzucker, Lactose, Äthylglykolat, Äthyllaktat und Äthylalkohol und Gemische einzelner dieser Substanzen verabreicht worden waren ⁶⁾. Die Versuche zeigen, daß bei gleichzeitiger Verabreichung von zwei Aminosäuren eine Summierung ihrer Wirkung erfolgt; daß eine partielle Summierung der Wirkung auch bei Verabreichung von Glykokoll und Glucose statthat und daß die durch Aminosäuren bewirkte Steigerung des Stoffwechsels in Wirklichkeit beruht auf dem Reiz von Oxyssäuren und von Ketonsäuren, die sich von den Aminosäuren durch Desamidierung ableiten ²⁾.

Bei Phlorrhizinglykosurie mit starker Kreatinurie und allgemeiner Acidose, konnte durch innerliche Verabreichung von NaHCO_3 die Kreatinmenge des Harns nicht beeinflußt werden, obwohl der Harn stark alkalisch wurde. Es scheint daher die Kreatinausscheidung von Harn nicht allein mit der Acidose in Zusammenhang zu stehen ³⁾. Durch subcutane Einführung von Phlorrhizin wird die Verbrennung des Traubenzuckers vermindert bzw. ganz aufgehoben ⁴⁾. Die Verabreichung der Glutaminsäure an mit Phlorrhizin vergiftete Hunde führt zu einer Ausscheidung von Glucose im Harn ⁵⁾. Es wurde Succinimid, Succinamid und Acetamid an in konstantem Phlorrhizindiabetes befindliche, zum Teil fastende Tiere verabreicht. Versuche mit Succinimid am Karenzkaninchen ergaben kein klares Resultat; beim Karenzhunde wurde dagegen „Extraglucose“ erhalten. — Ob bei der Verabreichung von Acetamid entstandener Extrazucker aus einer Glykoneogenie aus dem Acetamid herrührt, ist nicht entschieden. — Succinamid führt zu einer Störung des normalen Phlorrhizindiabetes ⁶⁾. Nach Darreichung von l-Asparagin, Phenylurethan und Äthylenallophansäuremethylester an phlorrhizindiabetische Hunde wird Glucose gebildet, die im Harn ausgeschieden wird ⁷⁾.

Nach Darreichung von Propylenglykol, Paraldehyd und Urethan steigt bei phlorrhizindiabetischen Hunden das D : N-Verhältnis beträchtlich, am stärksten bei Urethan. Eine „Zuckerausschwemmung“ ist beim Propylenglykol und Paraldehyd möglich, beim Urethan bewiesen ⁸⁾. Der Glykogengehalt der Leber, der Muskeln und des Herzens hungernder phlorrhizinisierter Eckhunde ist außerordentlich niedrig. Demnach erfolgt unter Hunger und Phlorrhizin eine abnorme Beanspruchung der Leber, die hierdurch in ihrer Funktion geschädigt wird; dies äußert sich in einer starken Kohlenhydratverarmung des Organismus ⁹⁾. Die Lebern phlorrhizinisierter Hunde wurden makro- und mikroskopisch untersucht und es wurde der Gehalt des Blutes an Zucker bei wohlgenährten und bei hungernden und phlorrhizinisierten Eckhunden bestimmt. Bei letzteren war der Blutzuckergehalt sehr gering, zuweilen Null. Die Leber übt demnach zweifellos normalerweise einen regulatorischen Einfluß auf den Blutzuckergehalt aus. Gegen Ende der Phlorrhizinwirkung war bei den Hunden mit Eckscher Fistel auch stets eine Verminderung der Harnstoffbildung nachzuweisen ¹⁰⁾.

Der während der Phlorrhizinglucoseurie ausgeschiedene Zucker soll nicht den Nierenzellen entstammen, sondern soll in den Nierencapillaren aus dem virtuellen Blutzucker freigemacht werden ¹¹⁾.

Die Verfütterung von Inulin an phlorrhizinisierte Hunde hatte keine Ausscheidung von Extraglucose zur Folge, wogegen nach Verfütterung von Lävulose reichliche Mengen Extra-

¹⁾ Frank A. Csonka, Journ. of Biolog. Chem. **20**, 539 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 668.

²⁾ Graham Lusk, J. A. Riche, Mary B. Wishart u. Frank A. Csonka, Journ. of Biolog. Chem. **20**, 555—617 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 668.

³⁾ Frank P. Underhill u. Emil J. Baumann, Journ. of Biolog. Chem. **27**, 147—150 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 966.

⁴⁾ Arnold Galambos u. Emerich Schill, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **16**, 425—442 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1279.

⁵⁾ Bruno Warkalla, Beitr. Phys. **1**, 91—112 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 60.

⁶⁾ Karl Steinhausen, Beitr. Phys. **1**, 113—142 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 61.

⁷⁾ Otto Nitsche, Beitr. Phys. **1**, 53—89 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 60.

⁸⁾ Fritz Hering, Beitr. z. Phys. [Cremer] **1**, 1—22 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 805.

⁹⁾ Fritz Burghold, Zeitschr. f. physiol. Chemie **90**, 60—74 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1843.

¹⁰⁾ P. Erdélyi, Zeitschr. f. physiol. Chemie **90**, 32—59 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1843.

¹¹⁾ R. Lépine u. Boulud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **157**, 530—532 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 2157.

glucose im Harn auftraten. Man kann hieraus schließen, daß im Organismus eine Umwandlung von Inulin in Lävulose nicht statthatt¹⁾.

Die Verfütterung von Acrylsäure an phlorrhizindiabetische Hunde ergab eine Mehrausscheidung von Glucose im Harn²⁾.

Phlorrhizinisierte Hunde erhielten per os, subcutan und intravenös Glykolaldehyd. Die Frage, ob Glykolaldehyd im diabetischen Organismus in Glucose umgewandelt wird, läßt sich noch nicht entscheiden³⁾.

Wurde phlorrhizinisierten Hunden Na-Citrat verabreicht, so erschien Extraglucose manchmal in solchen Mengen, daß auf eine quantitative Umwandlung der sechs C-Atome der Citronensäure in Glucose geschlossen werden mußte⁴⁾.

Stärke in Form von Weizen- und Hafermehl an mit Phlorrhizin diabetisch gemachte Hunde verfüttert, wird nicht verwertet, sondern quantitativ im Urin als Extraglucose ausgeschieden⁵⁾. Phlorrhizinisierte Hunde können zur Bestimmung der ausnutzbaren Kohlenhydrate in Nahrungsmitteln verwendet werden, indem man ihnen abgewogene Mengen verfüttert und den Gehalt des Harns an Extraglucose bestimmt⁶⁾.

Versuche an Katzen zeigten, daß Phlorrhizin anscheinend eine spezifische Einwirkung auf die Leber ausübt derart, daß dieselbe zum Aufbau von Glykogen angeregt wird; doch kann diese Einwirkung nur zur Geltung kommen, wenn die Nieren entfernt sind⁷⁾. Bei der weißen Ratte erzeugt Phlorrhizin, besonders nach subcutaner Injektion einer öligen Emulsion nach Coolen eine sehr starke, konstante und andauernde Glucosurie. Dabei wird der Grundumsatz nicht gesteigert, sondern etwas verringert. Wird aber gleichzeitig Schilddrüsenhormon verfüttert, so wird der Grundumsatz gesteigert, sowohl beim Vorhandensein wie bei Fehlen von Kohlenhydratdepots im Organismus⁸⁾.

Energieumsatz und Körpertemperatur werden durch Phlorrhizin bei hungernden Hunden erhöht, bei hungernden Ratten herabgesetzt. Starke Steigerung des Eiweißzerfalls⁹⁾.

Verdünnte wässrige Lösungen von Phlorrhizin werden durch Getreidekörner, in weit geringerem Maße durch die Samen anderer Gramineen, gelb gefärbt. Das Färbevermögen liegt in der Kleiesubstanz und beruht auf dem Vorhandensein einer thermolabilen Oxydase. Noch rascher tritt die Färbung auf bei Einwirkung des Fruchtfleisches der Äpfel und Knollensubstanz der Kartoffel. Das Ferment ist nicht identisch mit den bereits bekannten Oxydasen, wie Tyrosinase und Laccase¹⁰⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: 8 g Phlorrhizin liefern bei der Vakuumdestillation 1,6 g wässrige Flüssigkeit, 1,4 g feste Produkte, 4 g Rückstand. — Aus den festen Produkten wurden Lävoglucosan und Phloretinsäure isoliert, ferner Phloroglucin¹¹⁾.

Derivate: Hepta-p-brombenzoylphlorrhizin¹²⁾ $C_{21}H_{17}O_{10} \cdot (Br \cdot C_6H_4 \cdot CO)_7$. — Phlorrhizin in Chloroform suspendiert, wird mit p-Brombenzoylchlorid und Chinolin geschüttelt und das Reaktionsprodukt mit kaltem Alkohol ausgefällt. — Amorph, Schmelzpunkt 130° (aus Chloroform + Alkohol und Äther + Alkohol). — $[\alpha]_D^{19} = +19,5^\circ$. — Leicht löslich in Chloro-

¹⁾ Howard B. Lewis u. Edward M. Frankel, Journ. of Biolog. Chem. **17**, 365—367 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1847.

²⁾ Friedrich Schwenken, Beitr. Phys. **1**, 143—177 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 254.

³⁾ W. D. Sansum u. R. T. Woodyatt, Journ. of Biolog. Chem. **17**, 521—526 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 259.

⁴⁾ Isidor Greenwald, Journ. of Biolog. Chem. **18**, 115—121 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 583.

⁵⁾ Frank A. Csonka, Journ. of Biolog. Chem. **26**, 327—329 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 794.

⁶⁾ W. D. Sansum u. R. T. Woodyatt, Journ. of Biolog. Chem. **24**, 23—29 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 799.

⁷⁾ Albert A. Epstein u. George Baehr, Journ. of Biolog. Chem. **24**, 17—21 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 800.

⁸⁾ Leon Asher u. Walter Horrisberger, Biochem. Zeitschr. **121**, 64—75 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1044.

⁹⁾ Paul Hári u. Zoltán Aszódi, Biochem. Zeitschr. **87**, 176—216 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 128.

¹⁰⁾ Giovanni Leoncini, Staz. sperim. agrar. ital. **53**, 168—171 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 153.

¹¹⁾ Amé Pictet u. Henry Goudet, Helv. chim. acta **2**, 698—703 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 654.

¹²⁾ Sven Odén, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 15 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 540.

form, Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, ziemlich löslich in Äther, wenig löslich in Alkohol, Ligroin und Essigsäure.

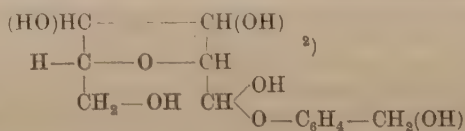
Heptapalmitylphlorrhizin¹⁾ $C_{21}H_{17}O_{10} \cdot (C_{15}H_{31} \cdot CO)_7$. — Phlorrhizin in Chloroform suspendiert, wird mit Palmitylchlorid und Chinolin geschüttelt und das Reaktionsprodukt mit kaltem Alkohol ausgefällt. Aus Äther, Schmelzpunkt 61°. — $[\alpha]_D^{25} = -9,05^\circ$. — Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, ziemlich löslich in Aceton, siedendem Alkohol, Ligroin, wenig löslich in Essigsäure und Essigäther.

Phlorin (Bd. II, S. 597).

Physiologische Eigenschaften: Ist glucosurieerzeugend²⁾. Die kleinste, beim Hund noch Diabetes verursachende Dose ist 0,35 g³⁾.

Salicin (Bd. II, S. 613; Bd. VIII, S. 333).

Konstitution: Nach Pictet⁴⁾ leitet sich Salicin vom Lävoglucosan ab.



Die neue Lävoglucosanformel hat zur Folge, daß obige Konstitutionsformel falsch ist⁵⁾.

Vorkommen: Der Salicingehalt der Rinde in British-Columbia heimischer Weiden und Pappeln betrug im Herbst (im Frühjahr) bei *Salix Nuttallii* 3,90 (4,49)%, *S. Hookeriana* 0,81 (5,09)%, *S. sitchensis* 2,80 (7,38)%, *S. lasiandra* 2,50 (2,51)%, *S. purpurea* (3,83)%, *Populus trichocarpa* 0,955 (3,86)%, *P. tremuloides* 3,77 (2,45)%⁶⁾.

Physiologische Eigenschaften: Drusestreptokokkus spaltet Salicin unter Bildung von Säure⁷⁾. Salicin wird langsam durch pentosezerstörende Bakterien vergoren⁸⁾. Keine Bildung von Säuren durch *Bacillus phenologenes* in Peptonwasser mit Salicin usw.⁹⁾. Dient nicht als C-Quelle für Hefe¹⁰⁾. Über Salicinase in den Mandeln¹¹⁾. Die optimale Temperatur der enzymatischen Salicinhydrolyse ist unabhängig von der Konzentration sowohl des Substrats wie des Enzyms¹²⁾.

Wird von den beiden Ricinuslipasen (Jalanderse und Falk-Nelsonsche), durch das Enzym der *Sphenostylis stenocarpa*, der Erdnuß, durch den Samenauszug von *Datura Stramonium*, *Delphinium Consolida* und *Atriplex hortensis*, *Strophanthus gratus*, durch das Enzym der Sesamsamen gespalten.

¹⁾ Sven Odén, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 15 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 540.

²⁾ Ernst Griese, Beiträge z. Physiologie **1**, 23 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 89.

³⁾ S. Fromm, Beiträge z. Physiologie **1**, 287—312 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 1048.

⁴⁾ Amé Pictet u. Henry Goudet, Helv. chim. acta **2**, 698—703 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 684.

⁵⁾ Amé Pictet u. Marc Cramer, Helv. chim. acta **3**, 640 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 879.

⁶⁾ R. H. Klark u. K. B. Gillie, Amer. Journ. Pharm. **93**, 618—621 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 141.

⁷⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt., **76**, 111—117 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

⁸⁾ E. B. Fred. W. H. Peterson u. Andrey Davenport, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 175 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 670.

⁹⁾ Albert Berthelot, Annales de l'Inst. Pasteur **32**, 17—36 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 130.

¹⁰⁾ Th. Bokorny, Allgem. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **56**, 1645—1647 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 895.

¹¹⁾ G. Bertrand u. A. Compton, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **153**, 360 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, II, 1042 und ebendort **157**, 797—799 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 39.

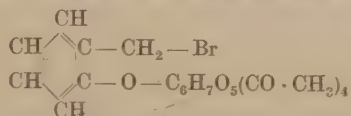
¹²⁾ Arthur Compton, Proc. Royal Soc. London, Serie B **87**, 245—254 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 985.

Wird von den Extrakten aus Robinienrinde und Robiniensamen, von Urease, von den Phasinen aus weißen, schwarzen und grünen Sojabohnen, von den Samenphasinen aus Phaseolus Mungo und Phaseolus Max, durch das Enzym der Ererbse nicht gespalten¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: 120 g gaben bei der Destillation bei 12—15 mm 26 g wässrige Flüssigkeit, 42 g feste Produkte, 43 g Rückstand, 9 g Gase und Verluste. Die wässrige Flüssigkeit enthält Furfurol. Aus der festen Masse wurde mit kaltem Aceton Lävoglucosan isoliert mit dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -66.73$ in Wasser gelöst²⁾.

Derivate: Quecksilberverbindung³⁾. Erhitzt man Salicin und Mercuriacetat kurze Zeit mit Wasser bei 100°, so entsteht mercuriertes Salicin, weißes Krystallpulver, leicht löslich in Wasser, ziemlich wenig löslich in abs. Alkohol, Äther und Chloroform. gegen Alkalien beständig, durch Schwefelwasserstoff und starke Säuren wird Quecksilber abgespalten.

Tetraacetylsalicinbromid⁴⁾ $C_{21}H_{25}O_{10}Br$. Mol.-Gewicht 517.23. — Enthält 15,5% Br.



100 g Tetraacetylsalicin werden in 250 ccm Chloroform gelöst und mit 350 ccm mit Bromwasserstoffsäure gesättigtem Eisessig 4½ Stunde lang, vor Feuchtigkeit geschützt, bei Zimmertemperatur stengelassen. — Das Reaktionsgemisch wird in 500 ccm eiskaltes Chloroform gegossen und diese Lösung in 750 ccm Eiswasser eingetragen. Die abgetrennte Chloroformschicht wird mit eiskaltem Wasser gewaschen, mit Chlorealcium getrocknet und unter vermindertem Druck auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingedampft. Der Rückstand wird mit dem gleichen Volumen abs. Äthers versetzt, wobei sich bald farblose Krystalle massenhaft ausscheiden. Sie werden abgesaugt und mit Äther gewaschen. — Ausbeute 76 g. — Lange, farblose, glänzende Prismen, Schmelzpunkt 167°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol, schwer löslich in Äther und sehr schwer in Petroläther und Wasser.

Die Umsetzung des Bromkörpers mit Silbercarbonat führt zu einem Reaktionsprodukt, woraus nur nach sehr oft wiederholtem Umkrystallisieren Tetraacetylsalicin isoliert werden konnte. Da Tetraacetylsalicin sonst sehr leicht zu reinigen ist, so läßt sich vermuten, daß in dem Reaktionsprodukt noch eine andere Substanz vorhanden war, vielleicht eine ätherartige Verbindung, die in wasserfreien Lösungsmitteln aus zwei Salicinresten theoretisch entstehen könnte, die aber bisher nicht isoliert werden konnte⁵⁾.

Bei der Einwirkung von Silbernitrat auf den Bromkörper entstehen gut krystallisierende, zunächst stickstoffhaltige Verbindungen, die aber nach wiederholter Reinigung ebenfalls nur zu Tetraacetylsalicin führen. Offenbar ist das als Zwischenprodukt auftretende Nitrat gegen Alkohol nicht beständig und wird in Tetraacetylsalicin umgewandelt.

Viel aussichtsvoller gestalteten sich diejenigen Umwandlungen des Bromkörpers, die mit Hilfe von stickstoffhaltigen organischen Basen und Ammoniak ausgeführt wurden. Dabei wurden Salicinderivate gewonnen, die in der Seitenkette des Saliginrestes stickstoffhaltige Atomgruppen enthalten. Ähnliche Substanzen sind bisher unter den natürlichen, sowie den synthetischen Glucosiden noch nicht bekannt. Bei der Hydrolyse dieser Salicinderivate mit verdünnten Säuren entstehen neben d-Glucose neue basische Phenole vom Typus des o-Oxybenzylamins, die meistens gut krystallisieren.

Die Reaktion zwischen Tetraacetylsalicinbromid und Ammoniak findet leicht statt, wenn man den Bromkörper mit alkoholischem oder methylalkoholischem Ammoniak schüttelt. Dabei wird zunächst Brom gegen die Aminogruppe ausgetauscht, wobei gleichzeitig Entacetylierung eintritt. Die Reaktion bleibt aber ebenso wenig auf dieser Stufe stehen, wie man aus einem Halogenalkyl mit Ammoniak kein reines, primäres Amin darstellen kann, sondern sich gleichzeitig auch sekundäre und tertiäre Basen bilden. In diesem Fall läßt sich aus dem Reak-

¹⁾ Iwan L. Wakulenko, Landwirtschaftl. Versuchsstat. **82**, 313—391 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1959.

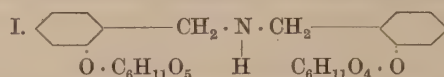
²⁾ Amé Pictet u. Henry Goudet, Helv. chim. acta **2**, 698—703 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 654.

³⁾ Gesellschaft f. chem. Industrie in Basel, E. P. 163 874; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 710.

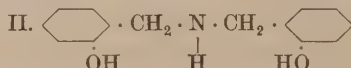
⁴⁾ Géza Zemplén, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 1005 [1920].

⁵⁾ Géza Zemplén u. Alfons Kunz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **55**, 980 [1922].

tionsgemisch das primäre Amin gar nicht isolieren. Aus der Lösung krystallisiert langsam ein sekundäres Amin I, das Disalicinamin genannt werden soll. Die Hydrolyse mit verdünnten

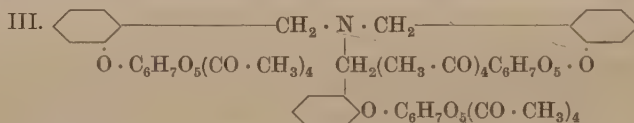


Säuren führt zu Glucose und einem schon bekannten¹⁾ Oxybenzylaminderivat II, dem Di-o-oxy-



benzyl-amin, das in verdünnten Säuren sowie in Alkalien leicht löslich ist. Da die Konstitution dieser Verbindung bereits in früheren Untersuchungen völlig aufgeklärt worden ist, so läßt sich daraus der Schluß ziehen, daß in dem Tetraacetyl-salicin tatsächlich die Hydroxylgruppe in der Seitenkette frei ist und bei der oben erwähnten Einwirkung von Bromwasserstoff durch Brom ersetzt wird.

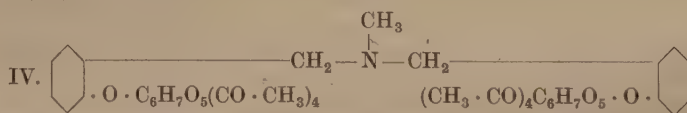
Die Mutterlauge des Di-salicin-amins enthält die tertiäre Base, die in Form ihrer schwer-löslichen Acetylverbindung isoliert werden kann. Dieser Acetylkörper ist das Dodekaacetyl-trisalicinamin (III). Die vollständige Hydrolyse mittels verdünnter heißer Salzsäure läßt aus



ihm neben Glucose und Essigsäure Tri-o-oxybenzyl-amin entstehen, das in Form des in Wasser schwer löslichen Chlorhydrates: $(\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_3\text{N}$, HCl, abgetrennt werden kann.

Die Einwirkung von Methylamin auf den Bromkörper wurde ebenfalls eingehend untersucht. Dabei entsteht unter Entacetylierung ein nicht krystallisierender Sirup, der durch Reacetylierung in zwei wohldefinierte Fraktionen gespalten werden kann. Durch Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser scheidet sich die in verdünnter Essigsäure schwer lösliche Pentaacetylverbindung des sekundären Salicin-methyl-amins, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_4\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$, aus. Diese ergibt bei der Säurehydrolyse o-Oxybenzyl-methylamin, das als Phosphorwolframat isoliert und als Chlorhydrat, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, HCl, analysiert wurde.

Die essigsäure Mutterlauge des acetylierten Salicin-methyl-amins enthält in Form des leicht löslichen, essigsäuren Salzes die Octaacetylverbindung der tertiären Base, des Disalicin-methyl-amins (IV).



Die daraus bei der Säurehydrolyse entstehende Aglykonverbindung konnte wegen ihrer schlechten Eigenschaften nicht in reinem Zustand isoliert werden.

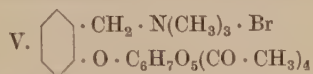
Ganz ähnlich verläuft die Reaktion zwischen Tetraacetyl-salicinbromid und Äthylamin, wobei die Acetylverbindungen des Salicin-äthyl-amins bzw. Disalicin-äthyl-amins gewonnen werden.

Bei der Einwirkung einer sekundären Base auf Tetraacetylsalicinbromid entsteht, wie es die Theorie verlangt, nur eine einzige tertiäre Base. Diese Reaktion wurde am Diäthylamin bzw. N-Monomethyl-anilin geprüft. Bei Verwendung von Diäthylamin kann leicht das in Wasser schwerlösliche, entacetylierte Glucosid $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, das Salicin-diäthylamin, dargestellt werden. Mit Hilfe von N-Monomethyl-anilin konnte zunächst das vierfach acetylierte Salicin-monomethyl-anilin gewonnen werden, das bei der Behandlung mit alkoholischem Ammoniak in das freie Glucosid, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, übergeht.

Um auch die Reaktion des Tetraacetyl-salicinbromids mit einer tertiären Base kennen-zulernen, wurde die Einwirkung des Trimethylamins auf den Bromkörper untersucht. Arbeitet man in wasserfreier alkoholischer Lösung, so ist das Trimethylamin nicht imstande, eine Ent-

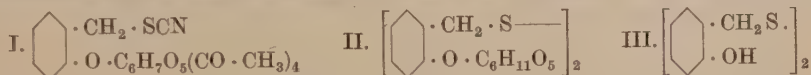
¹⁾ Emmerich, Annalen der Chemie u. Pharm. **241**, 349 [1887]; Paal u. Senninger, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft **27**, 1800 [1894].

acetylierung hervorzurufen; deshalb gewinnt man das in Wasser äußerst leicht lösliche, aber sehr gut kristallisierende Tetraacetyl-[salicin-trimethyl-ammoniumbromid] (V). Aus diesem



entsteht bei der Säurehydrolyse die ebenfalls sehr leicht lösliche o-Oxybenzyl-trimethyl-ammonium-Verbindung, die in Form des Chlorids $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$ gewonnen werden kann.

Tetraacetylsalicinbromid hat man benutzt, um das Salicinhodanid darzustellen¹⁾. Die Tetraacetylverbindung desselben erhält man leicht nach einer Methode, die zur Darstellung von Jodverbindungen durch Umsetzung der chlor- oder bromhaltigen Produkte in Acetonlösung mit Jodnatrium aus der Patentliteratur bekannt ist²⁾. Da auch Rhodanammonium in heißem Aceton leicht löslich ist, so setzt es sich mit Tetraacetylsalicinbromid sehr glatt um, und das Reaktionsgemisch gibt beim Eingießen in Wasser das Tetraacetyl-salicinhodanid (I).



Das Rohprodukt läßt sich aus heißem Alkohol leicht umkristallisieren und dabei gewinnt man die neue Verbindung in ungewöhnlich schönen Kristallformen, die denen des gereinigten Harnstoffes äußerlich sehr ähnlich sind. Eine analoge Verbindung erhielt E. Fischer³⁾ bei der Umsetzung von Aceto-bromglucose mit Rhodansilber. Bei der Behandlung des dabei entstehenden Tetraacetyl-glucoserrhodanids mit Ammoniak entstand in normaler Reaktion⁴⁾ die Thioharnstoffverbindung und beim Erhitzen mit Alkohol hatte sich schon nach 1 Stunde glatt das entsprechende Thiourethan gebildet.

Sehr überraschend war es nun, daß beide vorerwähnten Reaktionen, auf das Tetraacetyl-salicinhodanid angewandt, durchaus andere Resultate ergaben. Behandelt man nämlich das Tetraacetyl-salicin-rhodanid z. B. mit methylalkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, so geht es unter Entacetylierung mit nahezu quantitativer Ausbeute in das Disalicindisulfid (II) über.

Eine ähnliche Reaktion ist zwar aus der Literatur bekannt: A. W. Hofmann⁵⁾ zerlegte z. B. die Alkylrhodanide durch metallisches Natrium, Brüning⁶⁾ mit wässerigen Alkalien bei erhöhter Temperatur unter Bildung von Alkyldisulfiden, wobei die Cyangruppe bei Verwendung von metallischem Natrium als Cyannatrium, mit wässerigen Alkalien aber teils als Cyanid, teils als Cyanat abgetrennt wurde. Immerhin ist nach diesen Erfahrungen die so glatte Bildung bei der milden Einwirkung des Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur ein recht merkwürdiger Vorgang.

Zuweilen erhält man bei der Aufarbeitung des bei Behandlung mit methylalkoholischem Ammoniak resultierenden Reaktionsgemisches das Disalicindisulfid schön kristallisiert; viel öfter aber nur in Form eines leicht löslichen Sirups, aus welchem dann allerdings durch Acetylierung die gut kristallisierende Octaacetylverbindung gewonnen werden kann.

Dimethylsalicin⁷⁾ $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_7 = \text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2(\text{OH}_3)(\text{OCH}_3)_2$. Bildet sich bei der Methylierung von Salicin mit Dimethylsulfat und Natronlauge neben amorphen höher methylierten Stoffen. Es bildet farblose Prismen aus Essigäther + Petroläther, vom Schmelzpunkt 122°.

Pentacinnamoylsalicin⁸⁾ (**Tetracinnamoylsalicin**) $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_7(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO})_5$. — Aus Salicin in Chloroform suspendiert mit Zimtsäurechlorid und Chinolin nach dreitägigem Schütteln bei 40° und das Reaktionsprodukt mit Alkohol ausgefällt. Filzartige

¹⁾ Géza Zemplén u. Alex Hoffmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **55**, 992 [1922].

²⁾ Knoll & Co., Ludwigshafen, D.R.P. 230 172; Friedländer, Fortschritte d. Teerfarbenfabr. **10**, 1136 [1910—1912].

³⁾ Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 1377 [1914].

⁴⁾ Vgl. z. B. die Bildung von Benzyl-thioharnstoff aus Benzylrhodanid und Ammoniak, Dixon, Journal of the Chemical Society **59**, 552 [1891].

⁵⁾ A. W. Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **1**, 184 [1868].

⁶⁾ Brüning, Annalen der Chemie u. Pharm. **104**, 198 [1857].

⁷⁾ Walter Norman Haworth, Journ. Chem. Soc. **107**, 8—16 [1915].

⁸⁾ Sven Odén, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 15 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 539. — Sämtliche hier von Odén beschriebenen Salicinderivate sind Tetraderivate und keine Pentaderivate, da die Benzylalkoholgruppe des Salicins nicht acylierbar ist.

Büschel von feinen Nadeln aus siedendem Alkohol. Schmelzpunkt 173°. — Leicht löslich in Chloroform und Pyridin, ziemlich löslich in Benzol, Äther und Essigäther, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Essigsäure. — $[\alpha]_D^{19} = +46,5^\circ$.

Pentahydrocinnamoylsalicin¹⁾ (**Tetracinnamoylsalicin**) $C_{13}H_{13}O_7(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO)_5$. — Aus Salicin in Chloroform suspendiert, mit Hydrozimtsäurechlorid und Chinolin nach dreitägigem Schütteln. — Das Reaktionsprodukt wird mit kaltem Alkohol ausgefällt. — Lange prismatische Nadeln aus verdünnter Lösung in Alkohol. Schmelzpunkt 58°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Pyridin, ziemlich löslich in Äther und siedendem Alkohol und Essigäther, schwer löslich in Wasser und Ligroin. $[\alpha]_D^{18} = -3,5^\circ$.

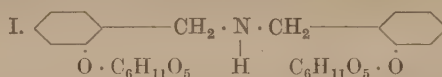
Penta-p-brombenzoylsalicin¹⁾ (**Tetra-p-brombenzoylsalicin**) $C_{13}H_{13}O_7(Br \cdot C_6H_4 \cdot CO)_5$. — Aus Salicin in Chloroform suspendiert, mit p-Brombenzoylchlorid und Chinolin nach dreitägigem Schütteln. Das Reaktionsprodukt wird mit kaltem Alkohol ausgefällt. — Feine Nadeln aus siedendem Alkohol, Schmelzpunkt 158°. — Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, ziemlich löslich in Schwefelkohlenstoff, Äther, siedendem Alkohol und Essigäther, schwer löslich in Wasser, Eisessig und Ligroin. — $[\alpha]_D^{19} = +30,2^\circ$.

Salicinabkömmlinge.

Disalicinamin.²⁾

Mol.-Gewicht: 553,42.

Zusammensetzung: $C_{26}H_{35}O_{12}N$; N = 2,53%.



Darstellung: 100 g Tetraacetyl-salicinbromid, $(CH_3 \cdot CO)_4C_6H_7O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Br$, werden mit 100 ccm abs. Methylalkohol übergossen und mit 400 ccm einer 8% Ammoniak enthaltenden wasserfreien, methylalkoholischen Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird geschüttelt, wobei eine geringe Erwärmung stattfindet und der Bromkörper völlig in Lösung geht. Läßt man die Flüssigkeit stehen, so beobachtet man schon nach 12 Stunden die Ausscheidung von sternförmig angeordneten, farblosen Nadeln, deren Menge langsam zunimmt und nach 3—4 Tagen ihr Maximum erreicht hat. Die Krystalle werden abgesaugt, mit abs. Methylalkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 8,5 g oder 15,9% der Theorie. Zur Reinigung genügt einmaliges Umlösen aus Wasser. Die Mutterlaugen dienen zur Darstellung des Dodekaacetyl-trisalicinamins.

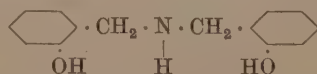
Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Verbindung bildet farblose, gut ausgebildete Nadelchen, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus der etwa 20fachen Menge heißen Wassers in der Capillare bei 200° sich gelb zu färben beginnen und bei 205° unter Bräunung und Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in verdünnten Säuren, schwerer in heißem Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Äther und Chloroform.

Die optische Drehung wurde in wässriger n-Salzsäure ermittelt.

0,8708 g Substanz in n-Salzsäure gelöst; Gesamtgewicht 16,1248 g, spez. Gewicht 1,075; drehte Na-Licht im 1-dm-Rohr bei 23,5° um — 2,66° nach links; mithin: $[\alpha]_D^{23,5} = -45,82^\circ$ (in n-wässriger Salzsäure).

0,5743 g Substanz, Gesamtgewicht 15,8271 g, spez. Gewicht 1,0551, drehte Na-Licht im 1-dm-Rohr bei 23,5° um — 1,74° nach links; mithin: $[\alpha]_D^{23,5} = -45,45^\circ$ (in n-wässriger Salzsäure).

Liefert bei der Hydrolyse Di-o-oxybenzylamin folgender Konstitution:



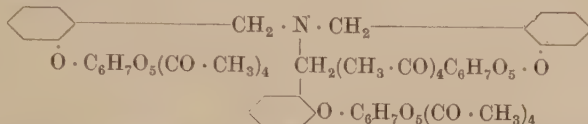
¹⁾ Sven Odén, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. 7, Nr. 15 [1918]; Chem. Centralbl. 1919, III, 539. — Sämtliche hier von Odén beschriebenen Salicinderivate sind Tetraderivate und keine Pentaderivate, da die Benzylalkoholgruppe des Salicins nicht acylierbar ist.

²⁾ Géza Zemplén u. Alfons Kunz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 55, 982 [1922].

Dodekaacetyl-trisalicinamin.¹⁾

Mol.-Gewicht: 1325,93.

Zusammensetzung: $C_{63}H_{75}O_{30}N$; N = 1,05%.



Darstellung: Die Mutterlauge des Disalicinamins wird unter vermindertem Druck möglichst stark eingedampft, wobei Trisalicinamin als in Wasser leicht löslicher Sirup zurückbleibt. Da derselbe nicht zum Krystallisieren neigt, wird er in die schwer lösliche Acetylverbindung übergeführt. Zu dem Zweck wird der aus 100 g Tetraacetyl-salicinbromid entstehende Rückstand mit 300 ccm Essigsäure-anhydrid und 50 g wasserfreiem Natriumlicht 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, und das Reaktionsgemisch unter starkem Rühren in 2 l kaltes Wasser eingegossen, dann nach mehrstündigem Stehen mit Natriumbicarbonat neutralisiert. Das ausgeschiedene krystallinische Rohprodukt wird abgesaugt und in einer Schale mit 100 ccm warmem Methylalkohol verrieben, wobei die Verunreinigungen in Lösung gehen und das gewünschte Produkt ungelöst zurückbleibt. Nach nochmaligem Absaugen wird es in etwa 10 Teilen heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich stearinähnliche Massen aus, die aus mikroskopischen Nadelchen zusammengesetzt sind. Ausbeute 27 g oder 31,5% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Verbindung schmilzt im Capillarrohr zwischen 173—175°. Sie ist leicht löslich in kaltem Chloroform, Aceton, Benzol, Äthylacetat und verdünnten Säuren; löslich in heißem Alkohol, weniger in kaltem, sehr schwer löslich in Äther und Petroläther, so gut wie unlöslich in Wasser.

Das Drehungsvermögen wurde in Chloroformlösung ermittelt.

0,9601 g Substanz in Chloroform; Gesamtgewicht 22,9069 g, spez. Gewicht 1,527, drehte Na-Licht bei 24° im 1-dm-Rohr um 2,88° nach links; mithin $[\alpha]_D^{24} = -45,00^\circ$ (in Chloroform).

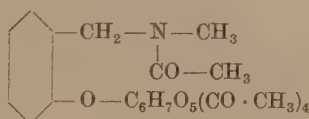
0,8708 g Substanz in Chloroform; Gesamtgewicht 22,8110 g, spez. Gewicht 1,521, drehte Na-Licht bei 24° im 1-dm-Rohr um 2,62° nach links, mithin $[\alpha]_D^{24} = -45,13^\circ$ (in Chloroform).

Bei der Hydrolyse entsteht Tri-o-oxybenzylamin und Glucose.

Pentaacetyl-[salicin-methyl-amin].¹⁾

Mol.-Gewicht: 509,38.

Zusammensetzung: $C_{24}H_{31}O_{11}N$; N = 2,75%.



Darstellung: Man suspendiert 100 g Tetraacetyl-salicinbromid in 300 ccm abs. Methylalkohol und versetzt mit 350 ccm abs. Methylalkohol, der 12,8% Methylamin enthält. Das Reaktionsgemisch wird jetzt auf der Maschine geschüttelt, wobei unter gelinder Erwärmung innerhalb 2 Stunden nahezu vollkommene Lösung eintritt. Nach 12stündigem Stehen wird das Filtrat unter vermindertem Druck zur Sirupkonsistenz eingedampft und da der Rückstand nicht krystallisiert, in die Acetylverbindung übergeführt. Deshalb wird der Sirup mit 350 ccm Essigsäure-anhydrid übergossen, 60 g wasserfreies Natriumacetat zugefügt und 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird unter Umrühren in 2 l kaltes Wasser eingegossen, wobei ein Öl ausfällt. Letzteres wird nach einiger Zeit, besonders beim Reiben, fest und krystallinisch. Das Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 30 g. Zur Reinigung wird aus 250 ccm 50proz. Methylalkohol umgelöst. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus 50proz. heißem Methylalkohol ist die Verbindung rein. Ausbeute 20,3% der Theorie. Das essigsäure, wässrige Filtrat enthält das Octaacetyl-[disalicin-methyl-amin].

¹⁾ Géza Zemplén u. Alfons Kunz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **55**, 984 [1922].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Verbindung bildet derbe Täfelchen, die im Capillarrohr bei 165° schmelzen. Sie löst sich sehr leicht in heißem Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, leicht in kaltem Chloroform und ist sehr schwer löslich in Äther sowie in Wasser.

Die optischen Bestimmungen wurden in Chloroformlösung ausgeführt.

1,0366 g Substanz: Gesamtgewicht 23,1274 g, spez. Gewicht 1,541; drehte Na-Licht im 1-dm-Rohr bei 23° um — 2,66° nach links; mithin $[\alpha]_D^{23} = -38,49^\circ$ (in Chloroform).

0,9786 g Substanz: Gesamtgewicht 23,0528 g, spez. Gewicht 1,537; drehte Na-Licht im 1-dm-Rohr bei 23° um — 2,44° nach links; mithin $[\alpha]_D^{23} = -37,40^\circ$ (in Chloroform).

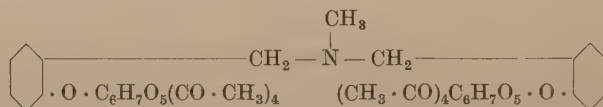
Ein drittes Präparat ergab folgende Zahlen: 0,7364 g Substanz: Gesamtgewicht 22,6278 g, spez. Gewicht 1,508, Drehung im 1-dm-Rohr bei 29° um — 1,85°; mithin $[\alpha]_D^{29} = -37,68^\circ$ (in Chloroform).

Bei der Hydrolyse entsteht o-Oxybenzylmethylamin und Glucose.

Octaacetyl-[disalicin-methyl-amin].¹⁾

Mol.-Gewicht; 905,67.

Zusammensetzung: $C_{43}H_{53}O_{20}N$; N = 1,55%.



Darstellung: Die bei der Darstellung des Tetraacetyl-salicin-methyl-amins erhältliche essigsauer-wässrige Lösung, woraus das Pentaacetylsalicin-methyl-amin ausfällt, wird mit festem Natriumbicarbonat unter Rühren neutralisiert. Dabei fallen teils farblose, krystallinische, teils harzige, gelbe Massen aus. Ist die Lösung neutral, so geht die ganze Ausscheidung beim Reiben in eine feste krystallinische Substanz über. Jetzt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Erhalten 60 g Rohprodukt. Zur Reinigung wird in der 10fachen Menge heißen Acetons gelöst, wobei man 31 g analysenreines Produkt erhält. Die Ausbeute beträgt 35,4% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Verbindung krystallisiert in schönen, farblosen Nadeln, die, in der Capillare erhitzt, zwischen 198—200° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Chloroform und in heißem Aceton, weniger in kaltem Aceton, heißem Alkohol und Benzol; schwer löslich in kaltem Alkohol, Essigester und Äther, so gut wie unlöslich in Petrol-äther und Wasser. Aus der Lösung in Chloroform fällt sie auf Ätherzusatz in schönen Krystallen aus.

Für die optischen Bestimmungen diente die Lösung in Chloroform.

0,9879 g Substanz: Gesamtgewicht 22,7295 g, spez. Gewicht 1,54, drehte Na-Licht im 1-dm-Rohr bei 24° um — 2,37° nach links; mithin $[\alpha]_D^{24} = -35,40^\circ$ (in Chloroform).

1,1933 g Substanz: Gesamtgewicht 23,2929 g, spez. Gewicht 1,552, drehte im 1-dm-Rohr bei 24° um — 2,376° nach links; mithin $[\alpha]_D^{24} = -34,70^\circ$ (in Chloroform).

Präparate einer späteren Darstellung ergaben folgende Werte: 1,0154 g Substanz: Gesamtgewicht 22,7350 g, spez. Gewicht 1,516; Drehung im 1-dm-Rohr bei 31° — 2,28° nach links; mithin $[\alpha]_D^{31} = -33,70^\circ$ (in Chloroform).

1,0131 g Substanz: Gesamtgewicht 22,5731 g, spez. Gewicht 1,505; Drehung im 1-dm-Rohr bei 31° — 2,28° nach links; mithin $[\alpha]_D^{31} = -33,75^\circ$ (in Chloroform).

Pentaacetyl-[salicin-äthyl-amin].¹⁾



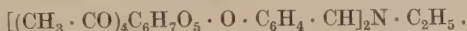
Darstellung: 5 g Tetraacetyl-salicinbromid werden mit einer Lösung von 2,5 g Äthylamin in 22 ccm abs. Alkohol übergossen und auf der Maschine geschüttelt. Dabei geht das Tetraacetyl-salicinbromid unter geringer Erwärmung innerhalb 2 Stunden nahezu vollständig in Lösung. Nach 12stündigem Stehen wird das Filtrat unter vermindertem Druck zum Sirup eingedampft. Der Rückstand wird mit 12 ccm Essigsäure-anhydrid übergossen und nach Zusatz von 3 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stunde auf dem Wasserbade acetyliert. Das Reaktionsprodukt wird in 100 ccm Wasser gegossen, woraus ein dunkles Öl ausfällt. Dieses geht beim

¹⁾ Géza Zem plén u. Alfons Kunz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **55**, 987 [1922].

Reiben langsam in ein krystallinisches Produkt über, und die Mutterlauge enthält das tertiäre Octaacetyl-[disalicin-äthyl-amin]. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus 50 proz. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,7 g oder 13,8% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Es bildet farblose Nadelchen, die bei 96 bis 87° schmelzen. Es löst sich leicht in kaltem Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und Äthylacetat, ist schwer löslich in Äther, nahezu unlöslich in Petroläther und Wasser.

Octaacetyl-[disalicin-äthyl-amin].



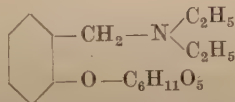
Darstellung: Das essigsäure, wässrige Filtrat des Pentaacetyl-[salicin-äthyl-amins] wird mit festem Natriumbicarbonat neutralisiert. Dabei fällt ein farbloses krystallinisches Produkt aus, welches abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Zur Reinigung wird es aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,9 g oder 20% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Es bildet lange, farblose Nadeln, die bei 151—153° in der Capillare schmelzen. Leicht löslich in kaltem Aceton, Chloroform, Benzol und Essigester, löslich in heißem Alkohol, weniger in kaltem, wenig löslich in heißem Äther; sehr schwer löslich in kaltem Äther und so gut wie unlöslich in Petroläther und Wasser.

Salicin-diäthyl-amin.¹⁾

Mol.-Gewicht: 341,32.

Zusammensetzung: $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}$.



Darstellung: Man übergießt 5 g Tetraacetyl-salicinbromid mit 23 ccm abs. Alkohol, der 5 g Diäthylamin gelöst enthält und schüttelt auf der Maschine. Der Bromkörper geht in Lösung, und das Salicin-diäthylamin scheidet sich dabei aus. Nach 12stündigem Schütteln wird das Produkt abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 2 g oder 63,5% der Theorie. Die letzte Reinigung geschieht durch Umkrystallisieren aus heißem Petroläther, wobei etwa die vierfache Menge Lösungsmittel erforderlich ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Substanz bildet farblose Nadelchen aus Petroläther, die im Capillarrohr zwischen 102—103° schmelzen. Sie sind sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, ziemlich leicht in Äther; leicht löslich in heißem Alkohol, weniger in kaltem; leicht löslich in heißem, wenig löslich in kaltem Petroläther, nahezu unlöslich in Wasser. Der Geschmack ist sehr bitter.

Das Drehungsvermögen wurde in Chloroformlösung ermittelt.

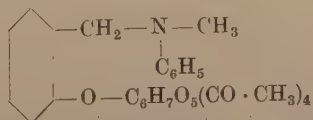
0,6022 g Substanz: Gesamtgewicht 21,1074 g, spez. Gewicht 1,507 g, drehte Na-Licht bei 30° im 1-dm-Rohr um 1,12° nach links; mithin $[\alpha]_D^{30} = -26,05^\circ$ (in Chloroform).

0,6624 g Substanz: Gesamtgewicht 22,5478 g, spez. Gewicht 1,503 g, drehte Na-Licht im 1-dm-Rohr bei 30° um 1,15° nach links; mithin $[\alpha]_D^{30} = -26,05^\circ$.

Tetraacetyl-[salicin-methyl-phenyl-amin]¹⁾ (Tetraacetyl-Salicin-N-monomethylanilin).

Mol.-Gewicht: 543,41.

Zusammensetzung: $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{O}_{10}\text{N}$; N = 2,58%.



Darstellung: 10 g Tetraacetyl-salicinbromid werden mit einer methylalkoholischen N-Monomethyl-anilinlösung übergossen, die in 100 ccm des wasserfreien Lösungsmittels 5 g

¹⁾ Géza Zemplén u. Alfons Kunz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **55**, 990 [1922.]

N-Monomethyl-anilin enthält, und 2 Stunden am Rückflußkühler erwärmt. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsgemisch krystallinisch durch die Ausscheidung langer Nadeln. Diese werden abgesaugt und aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 8 g oder 76% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange farblose Nadeln, die im Capillarrohr bei 140—141° schmelzen. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Äthylacetat, schwerer in heißem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol, in kaltem Äther und kaltem Petrol-äther und noch weniger in Wasser.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform.

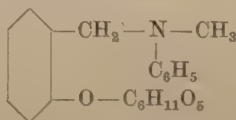
0,9708 g Substanz: Gesamtgewicht 22,8286 g, spez. Gewicht 1,522 g, drehte Na-Licht bei 30° im 1-dm-Rohr um — 1,28° nach links; mithin $[\alpha]_D^{30} = -19,78^\circ$ (in Chloroform).

1,0874 g Substanz: Gesamtgewicht 22,9473 g, spez. Gewicht 1,529 g, drehte Na-Licht im 1-dm-Rohr bei 30° um — 1,44° nach links; mithin $[\alpha]_D^{30} = -19,86^\circ$ (in Chloroform).

Salicin-methyl-phenyl-amin (Salicin-N-monomethylanilin).¹⁾

Mol.-Gewicht: 375,31.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{25}O_6N$; N = 3,73%.



Darstellung: 10 g Tetraacetylsalicin-methyl-phenyl-amin werden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler in 100 cem Methylalkohol gelöst und langsam 100 cem Ammoniak zugesetzt. Nach halbstündigem Erwärmen setzt man 500 cem heißen Wassers zu, kocht noch $\frac{1}{2}$ Stunde, filtriert heiß und läßt zuletzt unter Eiskühlung krystallisieren. Dabei scheidet sich das Salicin-methyl-phenyl-amin in kleinen Krystallen aus. Diese werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 5 g oder 70,2% der Theorie.

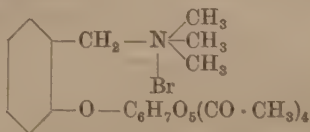
Physikalische und chemische Eigenschaften: Die optische Bestimmung wurde in Acetonlösung ermittelt.

0,7162 g Substanz: Gesamtgewicht 12,5312 g, spez. Gewicht 0,8354 g, drehte Na-Licht im 1-dm-Rohr bei 30,5° um — 1,73° nach links; mithin $[\alpha]_D^{30} = -36,23^\circ$ (in Aceton).

Tetraacetyl-[salicin-trimethylammoniumbromid].¹⁾

Mol.-Gewicht: 576,32.

Zusammensetzung: $C_{24}H_{34}O_{10}NBr$; Br = 13,87%; N = 2,42%.



Darstellung: 100 g Tetraacetyl-salicinbromid werden mit 166 cem abs. Alkohol übergossen, dann 166 cem einer 20 proz. abs.-alkoholischen Lösung von Trimethylamin zugefügt und auf der Maschine geschüttelt. Unter schwacher Erwärmung geht der Bromkörper in Lösung. Man läßt noch 12 Stunden stehen, dann wird die Flüssigkeit unter vermindertem Druck eingeeengt. Wenn bei der Konzentrierung der Lösung am Rande der Flüssigkeitsoberfläche sich Krystalle auszuschcheiden beginnen, so unterbricht man das weitere Einengen. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallkuchen. Man erwärmt jetzt den Destillierkolben langsam auf dem Wasserbade, um die Masse wieder zum Schmelzen zu bringen, gießt den Inhalt in einen Erlenmeyerkolben und läßt ruhig stehen. Dabei scheiden sich sehr schöne, farblose Nadeln aus. Ist die Krystallisation beendet, so werden die Krystalle mit 1 Vol. trockenem Äther durchgerührt, abgesaugt, mit Äther gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Mutterlauge gibt nach nochmaligem Einengen unter vermindertem Druck eine zweite und dritte Krystallisation. Gesamtausbeute 109 g. Nach dem Trocknen unter vermindertem Druck über

¹⁾ Géza Zem plén u. Alfons Kunz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **55**, 991 [1922].

Phosphorpentoxyd beim Siedepunkt des Acetons reduziert sich diese Menge auf 102 g oder 91,5% der Theorie.

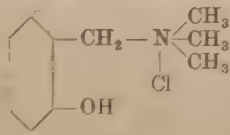
Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Substanz bildet farblose Nadeln. In wasserfreiem Zustande beginnt sie bei 65° zu sintern und ist bei 68° vollkommen geschmolzen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, nahezu unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Schmeckt sehr bitter.

Für die optischen Bestimmungen diene eine wässrige Lösung.

1,0288 g Substanz: Gesamtgewicht 16,0086 g, spez. Gewicht 1,067 g, drehte Na-Licht im 1-dm-Rohr bei 26° um $-2,90^\circ$ nach links; mithin $[\alpha]_D^{26} = -42,28^\circ$ (in Wasser).

1,0232 g Substanz: Gesamtgewicht 16,0296 g, spez. Gewicht 1,068 g, drehte Na-Licht im 1-dm-Rohr bei 26° um $-2,89^\circ$ nach links; mithin $[\alpha]_D^{26} = -42,37^\circ$ (in Wasser).

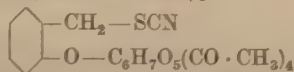
Bei der Hydrolyse mit Salzsäure entsteht o-Oxybenzyl-trimethyl-ammoniumchlorid



Tetraacetylsalicinrhodanid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 495,38.

Zusammensetzung: $C_{22}H_{25}O_{10}NS$; N = 2,83%.



Darstellung: 26,0 g Tetraacetyl-salicinbromid werden in 200 cem trockenem Aceton, dann gesondert 5 g Rhodanammonium in 100 cem trockenem Aceton heiß gelöst und beide Lösungen vereinigt. Die klare Flüssigkeit trübt sich nach wenigen Minuten unter Abscheidung von Bromammonium. Nach kurzer Zeit ist diese Abscheidung beendet. Man läßt jetzt erkalten und gießt das Reaktionsgemisch in 1 l kaltes Wasser. Das Tetraacetyl-salicinrhodanid scheidet sich in weißen Flocken aus, die abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und sogleich aus 200 cem abs. Alkohol umkrystallisiert werden. Es scheiden sich prachtvolle, prismatische Krystalle aus, die nach $\frac{1}{2}$ stündigem Verweilen in Eiswasser abgesaugt werden. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ, die Menge der Krystalle beträgt etwa 22—23 g oder 90% der Theorie. Zur Analyse wurde nochmals aus abs. Alkohol umkrystallisiert.

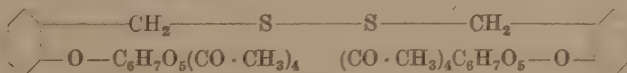
Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwer in Alkohol, noch schwerer in Äther und nahezu unlöslich in Petroläther. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 135°. Wird Tetraacetylsalicinrhodanid in Alkohol gelöst, mit Lauge vorsichtig verseift, mit Wasser verdünnt und mit Salpetersäure schwach angesäuert, so scheidet sich nach Zusatz von Silbernitrat ein brauner, aus Silbersulfid bestehender Niederschlag ab. Nach der Verseifung ist die Rhodangruppe sogar mit Eisenchlorid nicht nachzuweisen. Beim Kochen mit Fehlingscher Lösung wird dieselbe durch Abscheidung von Kupfersulfid zersetzt.

Das Drehungsvermögen wurde in Chloroformlösung bestimmt. 0,6888 g Substanz: Gesamtgewicht der Lösung 22,9356 g, spez. Gewicht 1,529, drehten Na-Licht im 1-dm-Rohr bei 22° um $+2,22^\circ$ nach rechts; folglich $[\alpha]_D^{22} = +48,35^\circ$.

Octaacetyl-disalicindisulfid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 938,73.

Zusammensetzung: $C_{42}H_{50}O_{20}S_2$; S = 6,83%.



Darstellung: 25 g Tetraacetyl-salicinrhodanid werden fein pulverisiert und mit 400 cem abs. Methylalkohol übergossen, der vorher bei 0° mit trockenem Ammoniak gesättigt wurde. Das Reaktionsgemisch wird jetzt so lange auf der Maschine geschüttelt, bis alles in Lösung ge-

¹⁾ Géza Zem plén u. Alex Hoffmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **55**, 995 [1922].

gangen, wozu gewöhnlich 1 Stunde hinreichend ist. Die klare Lösung wird jetzt 3 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen und dann im Vakuum bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne verdampft. Der zurückgebliebene gelbe Sirup wird mit einem Gemisch aus 40 ccm trockenem Pyridin und 40 ccm Essigsäure-anhydrid bei Zimmertemperatur 5 Stunden stehengelassen. Dann wird das Acetylierungsgemisch in Wasser gegossen, wobei ein bald erstarrendes Öl sich abscheidet, welches man in kurzer Zeit zu einem Krystallbrei zerstampfen kann. Das abgesaugte Rohprodukt wird zur Reinigung in 120 ccm heißem Aceton gelöst, die Lösung schnell filtriert und mit 400 ccm heißem Alkohol versetzt. Bald beginnt die Substanz in haarfeinen langen Nadeln sich abzuscheiden. Die Gesamtausbeute beträgt 17,5 g, entsprechend 75% der Theorie.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Octaacetyl-disalicindisulfid schmilzt bei 188°; es ist in Chloroform und heißem Aceton leicht löslich; schwer löslich in heißem Alkohol; fast unlöslich in kaltem Alkohol, Äther und Petroläther.

Das optische Drehungsvermögen wurde in Chloroformlösung bei 20° bestimmt. 0,9146 g Substanz: Gesamtgewicht der Lösung 21,1148 g, spez. Gewicht 1,408, drehten Na-Licht im 1-dm-Rohr um + 2,78° nach rechts, also $[\alpha]_D^{20} = + 45,6^\circ$.

Disalicin-disulfid.¹⁾



Darstellung: 10 g Octaacetyl-disalicindisulfid werden in 250 ccm abs. Methylalkohol suspendiert und unter Eiskühlung mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Dann wird noch 1—2 Stunden lang auf der Maschine geschüttelt, bis klare Lösung eintritt. Die Lösung wird jetzt 12 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann im Vakuum bei möglichst mäßiger Wärme abgedampft. Der zurückbleibende gelbliche Sirup wird mit 50 ccm trockenem Essigester aufgenommen, woraus nach kurzer Zeit das Glucosid sich in kleinen mikroskopischen Nadelchen ausscheidet. Zur Reinigung wird es noch zweimal aus der 5fachen Menge heißen Wassers umkrystallisiert. Ausbeute 5,5 g, das sind 86% der Theorie.

Ist man im Besitze von Impfkristallen, so kann man das Disalicindisulfid auf einem kürzeren Wege darstellen. Aus der Lösung nämlich, die man bei der Verseifung des Tetraacetylsalicinrhodanids mit methylalkoholischem Ammoniak erhält, scheiden sich beim Animpfen nach längerer Zeit (1—2 Tagen) reichlich die Kristalle von Disalicindisulfid aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das spez. Drehungsvermögen wurde in Eisessiglösung bestimmt. 0,3434 g Substanz: Gesamtgewicht der Lösung 16,3646 g, spez. Gewicht 1,099, drehten bei 16° im 1-dm-Rohr das Na-Licht um - 1,08° nach links; mithin: $[\alpha]_D^{16} = - 46,8^\circ$.

Disalicindisulfid ist sehr leicht löslich in heißem Wasser und Eisessig, löslich in heißem Alkohol und kaltem Eisessig; wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol, heißem Äthylacetat, unlöslich in Äther und Chloroform. Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt das Präparat nach kurzem vorherigen Sintern bei 193°. Beim Kochen mit Fehlingscher Lösung wird dieselbe unter Abscheidung von Kupfersulfid verändert. Bei der Hydrolyse entsteht neben Glucose Bis-[o-oxy-benzyl]-disulfid.

Helicin (Bd. II, S. 620).

Physiologische Eigenschaften: Wird von den beiden Ricinuslipasen (Jalandersehe und Falk-Nelsonsche), von den Extrakten aus Robinierinde und Robiniensamen, von Urease, von den Phasinen aus weißen und schwarzen Sojabohnen, durch das Enzym der Samen der blauen Lupine, durch das Samenphasin von Phaseolus Max, durch das Enzym der Sphenostylis stenocarpa, der Erderbse, der Erdnuß, durch den Samenauszug von Datura Stramonium, Digitalis purpurea, Delphinium consolida, Atriplex hortensis, Strophanthus gratus, durch das Enzym der Sesamsamen und Sesamsamen, Apfelsinenkerne, Citronenkerne, Apfelkerne, Erlen-samen und Kanariengrassamen gespalten.

Wird von dem Phasin der grünen Sojabohnen, von dem Phasin von Phaseolus Mungo nicht gespalten²⁾.

¹⁾ Géza Zemplény, Alex Hoffmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **55**, 996 [1922].

²⁾ Iwan L. Wakulenko, Landwirtschaftl. Versuchsstat. **82**, 313—391 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1959.

Derivate: **Tetracinnamoylhelicin**¹⁾ $C_{13}H_{12}O_7 (C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO)_4$. — Helicin in Chloroform suspendiert wird mit Zimtsäurechlorid und Chinolin geschüttelt und das Reaktionsprodukt mit kaltem Alkohol ausgefällt. — Prismatische Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 176° ; leicht löslich in Chloroform, Benzol, siedendem Aceton, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, kaltem Äther, Essigsäure, Essigäther und siedendem Alkohol, schwer löslich in Ligroin, kaltem Alkohol und Wasser. — $[\alpha]_D^{18} = +77,3^\circ$.

Tetracinnamoylhelicin-p-bromphenylhydrazon¹⁾ $Br \cdot C_6H_5 \cdot N \cdot N = C_{13}H_{12}O_6 \cdot (C_6H_5CH = CH \cdot CO)_4$. — Tetracinnamoylhelicin in Chloroform gelöst, wird mit p-Bromphenylhydrazin, in Bromoform + Alkohol gelöst 1 Stunde lang erwärmt. — Nach Ausscheidung des überschüssigen Bromphenylhydrazins und Einengen der Lösung durch Ausfrieren des Bromoforms wird das Reaktionsprodukt mit kaltem Alkohol ausgefällt. Körniges, gelbes Pulver, an der Luft verharzend.

Tetrapalmitylhelicin¹⁾ $C_{13}H_{12}O_7(C_{15}H_{31}CO)_4$. Helicin in Chloroform suspendiert, wird mit Palmitylchlorid und Chinolin 3 Tage lang geschüttelt und das Reaktionsprodukt mit kaltem Alkohol ausgefällt. Amorphe Substanz aus Aceton. Schmelzpunkt 68° . — Leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ziemlich löslich in Benzol, siedendem Ligroin und Aceton, schwer löslich in Alkohol, Essigsäure und Pyridin.

Tetrapalmitylhelicin-p-bromphenylhydrazon¹⁾ $Br \cdot C_6H_5 \cdot N \cdot N = C_{13}H_{12}O_6(C_{15}H_{31} \cdot CO)_4$. Tetrapalmitylhelicin und p-Bromphenylhydrazin werden in Chloroform gelöst und nach Zusatz von Alkohol 1 Stunde lang erwärmt. Schmelzpunkt 45° aus Aceton. — Ziemlich löslich in kaltem Alkohol.

Coniferin (Bd. II, S. 627; Bd. VIII, S. 336).

Physiologische Eigenschaften: Ist keine C-Quelle für Hefe²⁾.

Derivate: **Pentacinnamoylconiferin**¹⁾ $C_{16}H_{17}O_8 \cdot (C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO)_5$. — Coniferin in Chloroform suspendiert, wird mit Zimtsäurechlorid und Chinolin 6 Tage lang bei 40 bis 60° geschüttelt. Nach Ausfällung des Chinolins mit Schwefelsäure wird mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und unter Zusatz von Alkohol eingedampft und das Reaktionsprodukt aus einem Gemisch von Wasser, Alkohol und Chloroform ausgefällt. Gelbliches amorphes Pulver, Schmelzpunkt 145 — 147° , leicht löslich in Chloroform, Benzol und warmem Aceton, ziemlich löslich in Pyridin, Schwefelkohlenstoff und Essigäther, wenig löslich in kaltem Äther, Ligroin und Alkohol.

Tetrastearyleoniferin¹⁾ $C_{16}H_{17}O_8 \cdot (C_{17}H_{35} \cdot CO)_4$. — Coniferin, in Chloroform suspendiert, wird mit Stearylchlorid und Chinolin bei 40 — 60° 7 Tage lang geschüttelt, und das Reaktionsprodukt mit kaltem Alkohol ausgefällt. — Schmelzpunkt 60 — 70° . — Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich löslich in Schwefelkohlenstoff und warmem Aceton, wenig löslich in Alkohol Äther und Ligroin.

Glucogallin (Bd. II, S. 636).

Glucogallin wurde von E. Fischer und M. Bergmann mit der 1-Monogalloyl- β -glucose identisch erwiesen³⁾. Siehe S. 503.

Äsculin (Bd. II, S. 637; Bd. VIII, S. 337).

Physiologische Eigenschaften: Äsculin wird durch pentosezerstörende Bakterien nicht vergoren⁴⁾. Bildung von Säuren durch *Bacillus phenologenes* in Peptonwasser mit Äsculin usw.⁵⁾. Wird von den beiden Ricinuslipasen (Jalanderschen und Falk-Nelsonschen), durch die Extrakte aus Robinienrinde und Robinien Samen, durch Urease, durch die Phasine aus weißen,

¹⁾ Sven Odén, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 15 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 539.

²⁾ Th. Bokorny, Allgem. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **56**, 1645—1647 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 895.

³⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 1760 bis 1804 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 152.

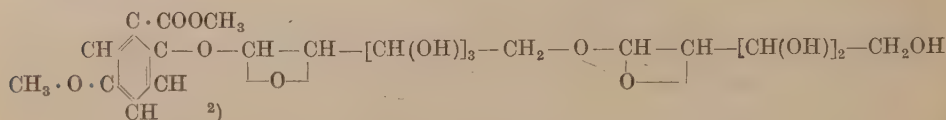
⁴⁾ E. B. Fred, W. H. Peterson u. Andrey Davenport, Journ. of Biolog. Chem. **42**, 175 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 670.

⁵⁾ Albert Berthelot, Annales de l'Inst. Pasteur **32**, 17—36 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 130.

schwarzen und grünen Sojabohnen, durch die Samenphasine von Phaseolus Mungo und Phaseolus Max, durch die Enzyme der Ererbse und Erdnuß, durch den Samenauszug von Datura Stramonium nicht gespalten¹⁾.

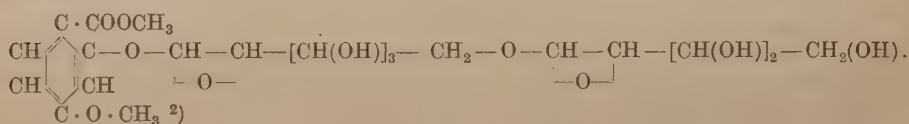
Primulaverin (Bd. VIII, S. 338).

Konstitution:



Primverin (Bd. VIII, S. 339).

Konstitution:



Vaccinin (Bd. VIII, S. 339).

Monobenzoylglucose ist identisch mit Vaccinin³⁾.

Cymarin.⁴⁾

Mol.-Gewicht: 548,50.

Zusammensetzung: $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_9$ (?).

Vorkommen: In den Wurzeln des *Apoëcynum cannabinum*.

Darstellung: 1000 Teile zerkleinerte Radix Apocyni cannabini werden so lange mit siedendem Tetrachlorkohlenstoff extrahiert, bis die Droge ihren intensiv bitteren Geschmack verloren hat. Der hellgelb gefärbte Auszug wird unter vermindertem Luftdruck eingengt, der sirupöse Rückstand in 1000 Teilen Alkohol aufgenommen und so lange mit Wasser von 50° versetzt, bis keine harzige Ausscheidung mehr erfolgt. Hierauf wird filtriert, das Filtrat mit basischer Bleiacetatlösung geklärt und nach dem Absitzen wieder filtriert. Das durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat wird nunmehr filtriert und im Vakuum auf 100 Teile eingengt. Dieser Rückstand wird mit Chloroform extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet, mit Äther versetzt, wodurch die Verunreinigungen gefällt werden. Auf Zusatz von Petroläther scheidet sich nun das Glucosid in Form eines farblosen amorphen Niederschlages aus, der aus Methylalkohol umkrystallisiert wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigäther, etwas weniger löslich in kaltem Aceton und Methylalkohol, schwer löslich in Wasser und in Äther, unlöslich in Petroläther. Beim Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol erhält man es in Form derber farbloser Prismen, die je nach der Raschheit des Erhitzens zwischen 130—138° aufschäumen und einen außerordentlich bitteren Geschmack besitzen. Aus wässrigem Aceton krystallisiert es ebenfalls in Prismen, die von etwa 120° an sintern und einige Grade höher aufschäumen. Dieses Aufschäumen wird durch Entweichen des gebundenen Krystalllösungsmittels hervorgerufen. $[\alpha]_D^{20} = +23,5^\circ$ (1,647 g Substanz zu 20 cem Chloroform gelöst, $\alpha = +3,9^\circ$, 2-dm-Rohr).

¹⁾ Iwan L. Wakulenko, Landwirtschaftl. Versuchsstat. **32**, 313—391 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1959.

²⁾ A. Goris u. Ch. Vischniac, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **169**, 975 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 470.

³⁾ Emil Fischer u. Hartmut Noth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **51**, 330 [1918].

⁴⁾ A. Windaus u. L. Hermanns, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 979—990 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 227.

Mit konzentrierter Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid gibt es die Liebermannsche Cholestolprobe genau wie Cholesterin. Es kuppelt mit Benzoldiazoniumchlorid und Natronlauge unter Bildung einer tiefvioletten Lösung, deren Farbe beim Ansäuern mit Essigsäure in ziegelrot umschlägt. Gegen Eisenchlorid ist Cymar in indifferent. Es reduziert schwach ammoniakalische Silberlösung und liefert mit Nitroprussidnatrium die Legalsche Probe. Bemerkenswert gibt Cymar in die Keller-Kilianische Digitoxinprobe.

Verhalten bei der Hydrolyse: Werden 3 g Cymar in 12 cem abs. Alkohol gelöst und mit einem Gemisch von 12 cem Wasser und 6 cem konzentrierter Salzsäure versetzt und 5—6 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Darauf wird mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt und der Alkohol im Vakuum über Schwefelsäure abgedunstet. Nach kurzer Zeit beginnt eine reichliche Abscheidung des schön krystallisierten Cymarigenins, das nach dem Stehen über Nacht abgesaugt wird. Ausbeute 2 g. Über das Filtrat des Cymarigenins, das den Zucker enthält, siehe bei Cymarose.

Cymarigenin ist mit Strophantidin identisch.

Digitalisglucoside (Bd. II, S. 651; Bd. VIII, S. 342)¹⁾.

Vorkommen: In den Arten *Digitalis purpurea* L., *D. ambigua* Murr., *D. lutea* L., *D. mariana* Boiss kommen die Glucoside vornehmlich in der Endodermis des Blattstiellendes, des Hauptnerven, in der Haarepidermis der Blattmitte vor. Endodermis und Epidermis der Blattmitte zeigen die stärkste Reaktion²⁾. Die Digitalisblüten enthalten etwa 0,7% mit Wasser leicht extrahierbares Aktivglucosid; sie enthalten keinen in Chloroform lösliche Glucosidanteil³⁾.

Verdunkeln der Digitalisblätter läßt ihren Giftwert sinken. In den Blättern ist ein Digitalis spaltendes Enzym nachgewiesen. Mit wässriger Tanninlösung wurde die Lokalisation der Glucoside in den Blättern bestimmt. Die Epidermis enthält wenig, die Mesophyllzellen viel, und zwar im Zellsaft der Vakuolen. — Für die Praxis ergibt sich als zweckmäßig, die Ernte nachmittags vorzunehmen, die Blätter sofort zu töten. Die Trocknung soll bei 60° geschehen. Für die Extraktion eignet sich am besten 25 proz. Alkohol. Die Stärke der Droge soll durch Mischen verschieden wirksamer Blätter gleichgestellt werden der Stärke der von Cäsar und Loretz mit dem Valor 4 in den Handel gebrachten Blättern⁴⁾.

Die nachmittags gewonnene Droge erwies sich bedeutend wirksamer als die Frühdroge, aber nur dann, wenn die lebenden Blätter sofort getötet wurden⁵⁾. Das Alter der Pflanze und die Art des Blattes sind ohne Einfluß auf die Menge der Glucoside, dagegen sind die Blätter nach einer einige Stunden dauernden Belichtung doppelt so wirksam wie nach Aufenthalt im Dunkeln⁶⁾.

Die Haltbarkeit sorgfältig getrockneter Digitalisblätter erstreckt sich auf mehrere Jahre⁷⁾.

Der Gehalt an Aktivglucosiden bei ein- und zweijährigen Pflanzen ist nicht wesentlich verschieden⁸⁾.

Über Versuche, durch welche ermittelt werden sollte, wieviel Aktivglucosid bei der völligen Erschöpfung der Digitalisblätter verschiedenster Herkunft mit kaltem Wasser und nachträglicher Behandlung mit Alkohol erhalten werden kann. Es ergibt sich eine ziemliche Konstanz der Mengen der Aktivglucoside für die in Kultur gewachsenen zweijährigen Pflanzen. Der absolute Gehalt dieser Pflanzen ist gegenüber der Folia titrata ein wesentlich geringerer. Das Verhältnis der in Wasser löslichen Glucoside zum Digitoxin ist während der Blütezeit ebenfalls konstant. Bei den wildwachsenden Pflanzen zeigt sowohl der absolute Glucosidgehalt als auch der Fraktionsquotient Gitalin + Digitalein/Digitoxin große Schwankungen; letzterer

¹⁾ H. Kiliani, Archiv d. Pharmazie **254**, 255—295 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 1317; **1916**, I, 1148; **1916**, II, 390.

²⁾ H. Baljet, Schweiz. Apoth.-Ztg. **56**, 248—251 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 541.

³⁾ P. Nöther, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 402—405 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 294.

⁴⁾ Richard Waschitzky, Pharm. Monatsh. **1**, 169—175 [1916]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 681.

⁵⁾ O. Dafert, Angew. Botanik **3**, 23 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 76.

⁶⁾ R. Waschitzky, Biochem. Zeitschr. **113**, 1 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 911.

⁷⁾ Augustin, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **30**, 278 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 210.

⁸⁾ Ernst Meyer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **81**, 261—289 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 315.

ist überhaupt größer. Erstjährige Pflanzen sind vom dritten Monat des Wachstums nicht anders zusammengesetzt als die zweijährigen. Rosettenblätter können daher ebensogut verwendet werden ¹⁾.

Die Behauptungen Straubs werden als unhaltbar zurückgewiesen ²⁾.

Darstellung: Über haltbare Digitalispräparate des Handels ³⁾.

Die Vorschriften des Deutschen Arzneibuchs, nach welchen nur Digitalisblätter der zweijährigen blühenden, wildwachsenden Pflanze verwendet werden sollen, und nach denen die Digitalisblätter nur ein Jahr lang aufbewahrt werden dürfen, sind überflüssig ⁴⁾.

Die Versuche Sluyters, wonach bei der Soxhletextraktion von Digitalisblättern mit absolutem Alkohol außer den spezifischen Digitaliskörpern noch andere Bestandteile extrahiert werden, sind nicht beweisend. Sluyter hat weder die Verschiedenheit der Digitalisglucoside in bezug auf ihre schnellere und langsamere Wirkung auf das Herz noch die verschiedene Empfindlichkeit der Katzen berücksichtigt ⁵⁾.

Die schonendste Methode ist die Blätterextraktion durch 6stündiges Ausschütteln der Blätter mit der 25fachen Menge Wasser und das darauffolgende Ausschütteln der zwischen Filtrierpapier stark abgepreßten Blätter mit der 22fachen Menge 50proz. Alkohol ⁶⁾. Man nimmt demnach etwa 5 mal soviel Wasser, als der Löslichkeit des Gitalins (1 : 600) und des Digitaleins entsprechen würde. Die Aktivglucoside, die sich in kaltem Wasser lösen, gehen nie in höherer Konzentration als 1 : 3000 in Lösung. Zur Reinigung des Gitalins vom Digitalin und harzigen Beimengungen wurden 20 cem des 4proz. Kältewasserextraktes über H_2SO_4 auf 2—3 cem eingeeengt, zur Neutralisation wird der braune Sirup durch trockenes Na_2CO_3 neutralisiert und 5—10 Minuten mit $CHCl_3$ geschüttelt. Nach Zugabe von Na_2SO_4 wird sämtliches Wasser gebunden und die Harzsäuren gefällt. Die überstehende Chloroformlösung enthält neben Gitalin beträchtliche Mengen Digitalein ⁶⁾.

Man engt den Chlorformauszug bei niedriger Temperatur ein, fügt die nötige Menge Wasser hinzu und verjagt dann das Chloroform vollständig. Auf diese Weise bringt man die Aktivglucoside Gitalin und Digitalein sehr leicht in das Wasser hinein, während, wenn man nach Kraft vom getrockneten Präparat ausgeht, die Lösung sehr langsam ihren Sättigungspunkt erreicht.

Nachweis und Bestimmung: Man vermischt gleiche Teile einer Lösung von 1,0 g Pikrinsäure in 100 g 99proz. Alkohol und einer Lösung bestehend aus 10,0 g Natronlauge in 100 g Wasser. In Gegenwart von Digitalisglucosiden (aber auch in Gegenwart von Strophantin, Aceton oder Peptonen) färbt sich die Lösung hellorange bis purpurrot ⁷⁾.

Neue Reaktion auf das wasserlösliche Aktivglucosid der Digitalisblätter. Man erhitzt einige Kubikzentimeter des Orcinsalzsäurereagens zum Sieden, läßt einige Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit zerfließen und schüttelt um. Es entsteht eine schöne grüne bis blaue Färbung, bei stärkerer Konzentration ein dunkler Niederschlag. Fügt man zu dieser Lösung ein gleiches Volumen Wasser und schüttelt mit Amylalkohol, so färbt sich dieser schön grün bis dunkelblau, welche Farbe nach einigen Stunden in eine beständigere lila bis carminrote Farbe übergeht. Die Stärke der Färbung ist von dem Gehalt der untersuchten Flüssigkeit an Digosid abhängig. Die Reaktion ist sehr empfindlich. Bei Gegenwart von freien Pentosen ist das Glucosid zuerst durch Chloroform auszuziehen ⁸⁾.

Zur Wertbestimmung von Digitalistinkturen wird die Methode von Heffter ⁹⁾ angewendet. Die injizierende Flüssigkeit wird gewonnen, indem 50 g Tinktur zur Sirupdicke bei 60° eingedampft und der Rückstand in 25 cem 25proz. Alkohol aufgenommen wird. Mit abs. Alkohol

¹⁾ Walther Straub, Archiv d. Pharmazie **255**, 198—204 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 190; Münchner med. Wochenschr. **64**, 744 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 189.

²⁾ Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Münchner med. Wochenschr. **64**, 743—744 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 189.

³⁾ Rapp, Pharm. Zentralhalle **58**, 479 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 232.

⁴⁾ G. Joachimoglu, Deutsche med. Wochenschr. **46**, 935 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 492.

⁵⁾ G. Joachimoglu, Berliner klin. Wochenschr. **56**, 1212 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 315.

⁶⁾ Ernst Meyer, Archiv f. Pathol. u. Pharmakol. **81**, 261—289 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 315.

⁷⁾ H. Baljet, Pharm. Weekblad **55**, 457—467 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 562.

⁸⁾ F. Wratschko, Zeitschr. Allg. Österr. Apoth.-Verband **54**, 263 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 849.

⁹⁾ Heffter, Berliner klin. Wochenschr. **54**, 669 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 329.

und nach der Vorschrift des D. A. B. 5. bereitete Digitalistinkturen erwiesen sich als gleich wirksam. Bei den beiden Methoden werden nur 75%, der bei der Soxhletextraktion ausziehbarer Digitaliskörper erhalten. Höhere Temperatur bedingt die Abnahme der Wirksamkeit. Die Wirksamkeit einiger aus dem Handel entnommener Tinkturen schwankt zwischen 60 bis 200 F.D. pro g Tinktur¹⁾.

Auf chemischem Wege können viel weniger (Straub) wirksame Digitalisstoffe nachgewiesen werden als auf physiologischem Wege, dessen Grund in der sehr leichten Adsorbierbarkeit der Digitalisglucoside fußt. Zum Beispiel hält Tierkohle mindestens 20% ihres Gewichtes aus wässriger Lösung an Gitalin fest. An Alkohol gibt sie einen Teil, an Chloroform den gesamten Bitterstoff ab. Eine auf dieser Adsorption beruhende Isolierung der Bitterstoffe gelang noch nicht. Auf 100 Teile Digitalisinfus (10 Proz.) braucht man 1,5 g wasserfreier Tierkohle, und diese wird mehrere Stunden mit der Flüssigkeit kräftig gerührt. Die gebundenen Bitterstoffe werden von der Tierkohle an Chloroform und Alkohol nur sehr langsam abgegeben. Durch Bleicherde (Füllererde) adsorbierte Glucoside verhalten sich ganz ähnlich. Arsen- und Antimonsulfid erwiesen sich von den Sulfidniederschlägen am adsorptionsfähigsten. Die Blätter müssen auch wahrscheinlich einen Teil der Glucoside adsorbieren, denn der Infus entfaltet etwa $\frac{2}{3}$ — $\frac{4}{5}$ der therapeutischen Wirkung der gleichen Menge entsprechenden Blätterpulvers²⁾.

Wertbestimmung. Einem Verfahren wird die Kellersche Methode zugrunde gelegt, mit der Abweichung, daß die Digitalisblätter zunächst mit Äther ausgezogen werden, um Chlorophyll, Fette und Harze zu entfernen. Nach dem Abdestillieren des Äthers werden die Blätter mit absol. Alkohol extrahiert. Nach der Reinigung mit Blei ist die Flüssigkeit farblos, während sie nach der Kellerschen Methode deutlich gefärbt ist. Die Isolierung der Glucoside erfolgt durch Ausschütteln mit Aceton, die Trennung des Acetons von der wässrigen Schicht durch Zusatz von Kochsalz. — Die auf diese Weise isolierte wirksame Substanz wird als Pandigiton bezeichnet. Die Grenze der Wirkung des Pandigitons für 1 g Froschgewicht liegt bei 1,2 mg. — Beziehungen zwischen dem so gewonnenen chemischen und dem physiologischen Wert bestehen indessen nicht³⁾.

Zusammenfassende Besprechung der biologischen Methoden der Digitalisprüfung⁴⁾. Digitalis, Wertbestimmung mit Frosch⁵⁾.

Kritische Besprechung der seit 1910 erschienenen Arbeiten über physiologische Digitalisprüfung. — Bei der physiologischen Prüfung eines Digitalispräparates ist neben der unbekannten Probe jedesmal ein Präparat von bekannter und unveränderlicher Stärke zu untersuchen⁶⁾.

Methode, die Digitalispräparate des Handels „physiologisch zu eichen“⁷⁾. Als Kriterium der Wirkungsstärke wird der systolische Ventrikelstillstand des Froschherzens benutzt, ermittelt an einem Standardpräparat, dem g-Strophanthin aus den Samen von Strophantus gratus. Es werden subcutane Injektionen von absteigenden Dosen des Versuchspräparates und des Standardpräparates gemacht und festgestellt, welches die kleinste, innerhalb 12 Stunden durch Herzstillstand tödliche Dosis ist. Die kleinsten wirksamen Dosen der beiden Körper werden verglichen, der Wirkungsgrad ist der Größe der Dosen umgekehrt proportional. Das g-Strophanthin erhält den Einheitswert 1000.

Präparat	g-Strophanthin	Digitoxin	Digitalin ver.	Digitalisblätterpulver
Wirkungsgrad	1000	200	100	0,5

Durch Versuche an Mäusen, Kaninchen und Katzen werden die am Kaltblüter bei subcutaner Injektion gefundenen Resultate auf den Warmblüter übertragen⁷⁾.

Die verschiedenen Digitalispräparate wurden mit Hilfe des hämolytischen Versuches und des Wasserfroschversuches bewertet. Infuse aus getrockneten Blättern und das Digitalin, die Kobertschen Tinkturen wirken nicht hämolytisch; die officinellen Tinkturen be-

¹⁾ Georg Joachimglu, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **29**, 170—199 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 876.

²⁾ C. Mannich, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **29**, 206—213 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 877.

³⁾ A. Tschirch u. F. Wolter, Schweizer. Apoth.-Ztg. **56**, 469 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 308.

⁴⁾ Herbert C. Hamilton, Amer. Journ. Pharm. **92**, 529—537 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 89.

⁵⁾ Rapp, Apoth.-Ztg. **29**, 853—855 [1914]; Pharm. Zentralhalle **55**, 961—964, 978—982 [1914].

⁶⁾ Focke, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **14**, 262—309 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1707.

⁷⁾ R. Heinz, Mercks Jahresbericht **26**, I—XX. April [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 621.

saßen ausnahmslos hämolytische Eigenschaften. — Am Wasserfrosch wirkte die schwächste Kobertsche Tinktur stärker als die stärkste officinelle Tinktur. Oktoberblätter wirken stärker als Sommerblätter. Die Wirksamkeit der Blätter nimmt beim Lagern ab. Auch bei den Tinkturen geht die Wirkung auf das Herz mit der Zeit zurück, jedoch bei den Kobertschen in geringerem Maße als bei den officinellen¹⁾.

Weitere Schritte zur Gleichmäßigkeit der officinellen Digitalispräparate. Temporarien und Temporarierherzen sind für die Digitalisprüfung am geeignetsten. Die bei Temporarien für Digitalisblätter gefundenen Wertunterschiede gelten auch beim Menschen; jedoch eine aus verschiedenartigen Präparaten der Digitalisgruppe am Frosch gewonnene Äquivalenzreihe kann auf den Menschen nicht übertragen werden. Neben der unbekannten Blätterprobe ist jedesmal eine von bleibender Stärke als Testobjekt zu prüfen. Bei der Prüfung am ganzen Tier kann entweder die Mindestdosis gesucht werden, die pro 1 g Froschgewicht noch den typischen Kammerstillstand in 1 Stunde hervorruft, oder es kann nach mittleren Dosen aus der Dosis, aus den Tiergewichten und den genauen Stillstandzeichen der Valor (V) berechnet werden²⁾.

Richtige Werte für den wahren Gehalt der Droge an Aktivglucosiden sind nur zu erwarten bei physiologischen Messungen durch Feststellung der absoluten Dosis letalis minima pro g der Rana temporaria. Die ermittelte Dosis, der Titer der fraglichen Substanz oder Lösung, wird als F. D. (Froschdosis) bezeichnet; diese wird nun mit der F. D. der reinen Substanz verglichen. — Digitalissamen enthalten nur in Wasser lösliches Aktivglucosid, etwa 1,3% des trockenen Ausgangsmaterials, und zwar Digitalinum verum und Digitalein. Digitalisblatt: Von den Aktivglucosiden gingen etwa $\frac{2}{3}$ in den kalten wässrigen Extrakt, etwa $\frac{1}{3}$ in die folgende Extraktion mit 50proz. Alkohol. Insgesamt rund 1% Reinglucoside. Bei höheren Temperaturen geht ein nicht unerheblicher Teil der in Wasser löslichen Glucoside des Infuses verloren. Der Verlust betraf die Digitaleinfraktion. Die „Gitalin“-Fraktion war sogar vermehrt, wahrscheinlich aber durch Digitoxin, während das eigentliche „Gitalin“ vermindert war. Wurde der mit kaltem Wasser erhaltene Extrakt auf dem Wasserbade erwärmt, so trat ein Titersturz ein, in gleicher Größenordnung wie bei entsprechender Behandlung von reinem Gitalin und vom Chloroformauszug aus dem ersten³⁾.

Der Titer der einzelnen Aktivglucoside des Digitalisblattes ist diejenige absolute Glucosidmenge, die bei Injektion in den Bauchlymphsack ohne Rücksicht auf die Vergiftungsdauer einen männlichen Grasfrosch durch tonischen Ventrikelstillstand eben gerade tötet. Diese Werte haben folgende Größe für Gitalin 0,00000585 g, Digitalein etwa 0,000005 g, Digitoxin 0,00000365 g pro g Frosch. Diese Werte werden Froschdosis genannt. In 100 g Folia titrata wurden ermittelt an Gitalin 65500 F.-D. (0,375 g), an Digitalein 74 500 F.-D. (0,37 g); an Digitoxin 65000 F.-D. (0,24 g). — Ergebnisse der Untersuchungen der technischen Galenica des Handels⁴⁾:

Name	Titer F. D. in cem	Gitalin gef.	Digitalein berechnet	Digitoxin	Zustand des Gitalins
Digalen	48,7	54%	46%	fehlt	unzersetzt
Digipan	48,7	54%	46%	„	„
Digipurat	95,2	76%	24%	vorhanden	teilweise zersetzt
Digitalysat	71,0	75%	25%	„	„
Digifolin	48,4	—	—	—	„
Infus 4%	46,8	62%	38%	vorhanden	teilweise zersetzt
Kaltextrakt 4%	55,5	46%	54%	fehlt	unzersetzt

Die Norm eines gelösten Digitalispräparates ist der Kaltextrakt⁴⁾.

Zur Wertbestimmung der Digitalisdroge ist die Methode der langfristig wirkenden, geringsten absolut tödlichen Dose beim Frosch den anderen physiologischen Wertigkeitsbestimmungen vorzuziehen. Höchste Werte liefert die Extraktion mit Alkohol im Soxhlet⁵⁾.

¹⁾ R. Kobert, Apoth.-Ztg. **29**, 761—763 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 958.

²⁾ Focke, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **16**, 443—466 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 1280.

³⁾ Walther Straub, Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **80**, 52—71 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 405.

⁴⁾ Walther Straub, Münchner med. Wochenschr. **64**, 513—515 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 76—77.

⁵⁾ A. Heffter, Berliner klin. Wochenschr. **54**, 669—670 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 329.

Der Mittelwert für in Finnland kultivierte *Digitalis* 4,3 (nach Focke u. Keller). — *Digitalis sibirica*, *D. ambigua*, *D. montana* haben minderwertige Blätter. — Digitalisblätter aus Apotheken gaben auch Werte unter dem Normalwert (4,0). — Die Marke „titrata“ war besser als „electa“¹⁾.

Physiologische Eigenschaften: Die spezifischen Glucoside der Digitalissamen sind kein Reservematerial; sie gehen in die Keimblätter über, ohne verbraucht zu werden, und ohne sich zu vermehren. In den ersten Laubblättern entstehen die spezifischen Blattglucoside. Verschwinden von Samenfett und Bildung von Chlorophyll haben mit der Glucosidsynthese direkt nichts zu tun. Die Glucoside scheinen Abfallprodukte des Wachstumsstoffwechsels zu sein²⁾.

Eine Anzahl galenischer Digitalispräparate wurden auf ihre lokalen Reizwirkungen, bei subcutaner Injektion und bei Instillation in den Conjunctivalsack des Kaninchenauges geprüft. Man muß die örtlichen Reizwirkungen der Digitalispräparate nicht allein dem Digitonin, sondern auch dem Digitalin und Digitoxin zuschreiben³⁾.

Kurze Übersicht über die Pharmakologie der Digitaliskörper⁴⁾.

Über Indikationsgebiet der Digitalisanwendung, klinische Beurteilung der Digitaliswirkung, Art der Digitalisanwendung, Vergiftungserscheinungen und ihre klinische Beurteilung, die Wahl des Präparates siehe Brugsch⁵⁾.

Bericht über einen Fall, in dem kombinierte Darreichung von *Digitalis* und *Strophantin* sich gut bewährte⁶⁾. Von Pongs werden große Digitalisdosen empfohlen bis zum Eintritt der Nausea, unter Beobachtung der Wirkung auf Nieren und Herz⁷⁾. Über intravenöse kombinierte Digitalis-Strophantinbehandlung siehe Mory⁸⁾. Es besteht eine antagonistische Wirkung zwischen Epinephrin und *Digitalis*⁹⁾.

Bohnenberger¹⁰⁾ konnte im Gegensatz von H. Schulz¹¹⁾ eine Änderung des Farbsinnes durch therapeutische Digitalisgaben nicht feststellen.

Im Anfangsstadium der Schrumpfniere steigt die Erregbarkeit der Gefäße, deshalb ist mit der Dosierung der *Digitalis* vorsichtig vorzugehen; denn in einem Falle haben therapeutische Digitalisgaben die Diurese gehemmt, kleinste Gaben aber gefördert¹²⁾.

Kleine Dosen von *Digitalis* wirken bei Arrhythmia perpetua überraschend schnell günstig auf die Herzrhythmickeit, welcher Zustand durch Wiederholung auch länger aufrecht erhalten werden kann¹³⁾.

Bei einem Fall von schwerer Lungenblutung hat sich Digitalisbehandlung sehr gut bewährt¹⁴⁾.

Gegen die infolge des Ödems auftretenden Kreislaufstörungen bei intravenöser und intramuskulärer Anwendung ist *Digitalis* zu empfehlen¹⁵⁾. 1proz. Digitalinlösungen lassen die Portalgefäßcapillaren der Froschleber in ihrer Weite unbeeinflusst¹⁶⁾.

¹⁾ John Grönberg, Finska Läkaresällskapets Handlingar **1816**; Schweiz.-Apoth.-Ztg. **56**, 269 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 481.

²⁾ Walther Straub, Biochem. Zeitschr. **82**, 48—59 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 169.

³⁾ Arnold Holste, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. **73**, 457—474 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 2151.

⁴⁾ Hans Horst Meyer, Wiener med. Wochenschr. **70**, 11—19 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 763.

⁵⁾ Theodor Brugsch, Deutsche med. Wochenschr. **46**, 933 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 527.

⁶⁾ Wilhelm Düll, Münchner med. Wochenschr. **68**, 177 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 1024.

⁷⁾ Alfred Pongs, Therapeut. Halbmonatshefte **35**, 10—17 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 468.

⁸⁾ Mory, Münch. med. Wochenschr. **67**, 570 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 159.

⁹⁾ Charles M. Gruber, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **16**, 405—413 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 463.

¹⁰⁾ F. Bohnenberger, Zeitschr. f. d. ges. experim. Med. **11**, 138—143 [1920]; Ausführl. Ref.: Ber. ges. Physiol. **5**, 443; Chem. Centralbl. **1921**, I, 544.

¹¹⁾ H. Schulz, Archiv f. d. ges. Physiol. **156**, 610 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 544.

¹²⁾ Adolf Jarisch, Berliner klin. Wochenschr. **56**, 1235—1238 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 271.

¹³⁾ H. Boruttau u. E. Stadelmann, Deutsche med. Wochenschr. **43**, 1—4 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 437.

¹⁴⁾ Arthur Koenig, Münchner med. Wochenschr. **64**, 70 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 439.

¹⁵⁾ A. Laqueur u. R. Magnus, Zeitschr. f. d. ges. experim. Med. **13**, 200; Ref.: Ber. ges. Physiol. **7**, 126 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 133.

¹⁶⁾ Suketaka Morita, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. **78**, 232 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 798.

Die Wirkungsgeschwindigkeit einer Digitalislösung hängt sowohl von der Konzentration wie von der Menge der Gifflösung ab. Die Wirkungsintensität und Wirkungszeit sind in hohem Maße von der Temperatur, weniger von der Reizfrequenz abhängig. Auch für sicher saponin-freie Präparate scheint eine Speicherung der Digitalispräparate im Herz stattzufinden. Die dabei aufgenommene Digitalissubstanz ist ziemlich fest gebunden¹⁾.

Im Froschversuch bewirkte frisch bereitete Tinctura digitalis systolischen Herzstillstand im Verlauf einer Stunde. — Bei 30—50° steigt die Giftigkeit. Katzen zeigten bei 43° niedere Dosis letalis. — Bei fiebernden Tieren tritt wie bei normalen Pulsverlangsamung, Blutdrucksteigerung, Arrhythmie und Umkehrung der T-Zacke im Elektrodiagramm nach Digitalis ein. Nur war der Herzmuskel empfindlicher als in der Norm²⁾.

Aufgüsse zeigen bei gleichen Konzentrationen etwas geringere Wirkung als Tinkturen. Die Aufgüsse verlieren auch bei Zusatz von Alkohol an Wirksamkeit³⁾.

In der Tinktur des Dig. tinctoria muß ein digitalisartig wirkender Stoff vorkommen, der sehr schnell ausgeschieden wird und auf den Herzmuskel eine nur kurzdauernde Wirkung entfaltet⁴⁾.

Ein Infus aus Digitalis purpurea und kultivierter Digitalis wirkt stärker diuretisch als ein solches aus Digitalis ambigua⁵⁾.

Dem Digitalisinfus kommt, da das physiologisch wertvolle Digitoxin infolge seiner geringen Löslichkeit kaum in denselben übergeht und andere Spaltungsprodukte wie Toxiresin und Digitalisrenin giftige Eigenschaften besitzen, ein geringer Wert zu. Digitalistinktur oder solchen konzentrierten Digitalispräparaten, welche von unangenehme Nebenwirkung bedingenden Begleitsubstanzen befreit sind, ist der Vorzug zu geben⁶⁾.

Versuche mit ausgeschnittenen Muskelstreifen aus den verschiedenen Teilen des Herzens haben festgestellt, daß der Angriffspunkt der Digitalisglucoside nicht im Herzmuskel selbst liegt, denn am ganglienarmen Herzstreifen fehlt jegliche spezifische Digitaliswirkung⁷⁾.

Die Resorption der Glucoside mit Digitaliswirkung aus den Lymphsäcken des Frosches, nimmt — im Vergleich z. B. zu Atropin — längere Zeit in Anspruch. Doch ist die Resorption von g-Strophanthin und Gitalin meist nach 30 Minuten und immer nach 45 Minuten als vollständig anzusehen. Digitoxin in alkoholischer Lösung wird wesentlich langsamer aufgenommen. Viel längere Zeit beansprucht die Resorption des Infuses der Digitalisblätter (1—2 Stunden)⁸⁾.

Die mit Digitalisglucosiden (Digitoxin, Agadin) vergifteten Froschherzen erholen sich durch die Auswaschung, im Gegensatz zu g-Strophanthin, nur während einer Ruhepause. Die Digitalisglucoside sind schwieriger auswaschbar als Strophanthin⁹⁾.

Übt auf das Froschherz zweierlei Wirkung aus; die eine ist eine Oberflächenwirkung, die eng mit ihrer mittelbaren Wirkung auf den Tonus verbunden ist, die andere greift den Ort der Reizleitung an und verändert Rhythmus und Schlagfolge¹⁰⁾.

Die Pulsbeschleunigung durch Digitalis rührt nicht von Vaguslähmung her, sondern ist eine direkte Herzmuskelwirkung, die durch Wirkung des Füllungsdruckes auf das Endokard zustande kommen kann. In späteren Stadien entsteht durch Vagusreiz Verlangsamung, wie auch die Beschleunigung der Schlagfolge durch kleine Dosen Atropin aufgehoben werden kann.

¹⁾ v. Issekutz, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **78**, 155—187 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 799.

²⁾ Arthur D. Hirschfelder, J. Bicek, F. J. Kucera u. W. Hanson, Journ. Pharm. and Exp. Ther. **15**, 427 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 730.

³⁾ Clayre A. Pomeroy u. F. W. Heyl, Amer. Journ. Pharm. **92**, 394 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 351.

⁴⁾ M. S. Dooley, Journ. Pharm. and Exp. Ther. **17**, 278 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 373.

⁵⁾ O. A. Rösler u. F. Wischo, Med. Klinik **17**, 344 [1921]; Ref. Ber. ges. Physiol. **7**, 605 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 563.

⁶⁾ Remy, Apoth.-Ztg. **36**, 290 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 741.

⁷⁾ S. Loewe, Deutsche med. Wochenschr. **45**, 1433—1437 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 271.

⁸⁾ A. Paranjpe, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **85**, 109—122 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 272.

⁹⁾ B. von Issekutz, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Therapie **20**, 445—459 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 303.

¹⁰⁾ G. Pietrkowski, Deutsche med. Wochenschr. **46**, 937 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 527.

Digitalis senkt den systolischen Blutdruck nach anfänglicher Steigerung, den diastolischen von vornherein¹⁾.

Beim Vergleich der kleinsten am Ventrikel männlicher Temporarien nach Vergiftung vom Lymphsack noch spezifisch wirksamen Mengen von Digitaliskörpern ergab sich, daß die Genine schwächer wirken als die zugehörigen Glucoside, und zwar annähernd im gleichen Verhältnis, 2 : 1 bis 3 : 1²⁾.

Digitalis und Adrenalin sind Erregungsmittel für den Herzmuskel. Bei Kombination beider Mittel kann eine Potenzierung der Wirkung erwartet werden; die tödliche Gabe von Digitalis wird durch Adrenalin in der Tat herabgesetzt³⁾. Doch zeigten Untersuchungen, daß für Kombinationen von Herzmitteln die Frage Potenzierung gar nicht aufgeworfen werden kann, weil die Effekte der einzelnen Substanzen durchaus verschieden sind. Bei der Digitaliswirkung wird die Erscheinung des Pulsus alternans hervorgehoben. Vor dem Pulsus alternans tritt die typische Pulsverlangsamung, in der Hauptsache als Vaguswirkung zu bezeichnen, auf, bei großen Gaben zum Schluß gewöhnlich der bekannte systolische Herzstillstand. — Die Wirkung des Adrenalins war der von Digitalis beinahe entgegengesetzt. — Die Kombination bewirkt eine vorübergehende Steigerung des Blutdrucks, dann überwiegt bei gleichzeitiger Einfuhr beider Substanzen der Digitalischarakter der Kurve im Kardiogramm, nur werden die Ausschläge mit der Zeit eher etwas weniger groß, und bildet sich der Pulsus alternans nicht aus. Gibt man dann nach einiger Zeit eine zweite Dosis Adrenalin, so bildet sich die charakteristische Adrenalinwirkung aus⁴⁾.

Gegenüber der gegenteiligen Auffassung von Filippi⁴⁾ hält Piccinini⁵⁾ an seiner Auffassung von der expansiven Natur der Digitaliswirkung⁶⁾ fest.

Die bekannte Ähnlichkeit des Wirkungsbildes von Ca und Digitalis ist nicht nur eine äußerliche. Auch die charakteristischen Einzelercheinungen der Digitaliswirkung lassen sich in gleicher Weise mit Ca an calciumempfindlichen Herzen hervorrufen. Zwischen Ca und Digitalis bestehen spezifische Beziehungen, und zwar derart, daß Digitalis das Herz für Ca empfindlich macht, da die Erscheinungen der Digitaliswirkung in Wirklichkeit Calciumwirkungen sind. Der Grad der Contracturwirkung der Digitalis ist quantitativ abhängig von der Konzentration des Ca in der Speisungsflüssigkeit. Oxalsäure macht wie jede Ca-Entziehung das Herz für Ca empfindlich. Kalium hebt die Ca-Wirkung auf; in gleicher Weise wirkt es gegenüber Digitalis. Die Wirkungen der Digitalis sind in letzter Linie Ca-Wirkungen. Bei Gegenwart von Digitalis wirken geringe Ca-Mengen so wie bei Fehlen von Digitalis nur übernormale⁷⁾.

Die Digitalisglucoside können ihre charakteristischen Wirkungen trotz der Anwesenheit von Citrat und Oxalat ausüben, die Digitaliswirkung wird aber durch ihre Ausschaltung, ebenso wie durch Zusatz von Calcium verstärkt. — Die Digitalisglucoside wirken langsamer als Citrat oder Oxalat⁸⁾.

Der vollständig aus dem allgemeinen Kreislauf ausgeschaltete Kopf und Gehirn der Schildkröte wurde mit Ringerscher Lösung unter Zusatz von löslichem Digitalis zu 0,01 und 0,1% durchströmt. Es ergab sich eine starke, direkte Erregung des Hemmungszentrums in der Medulla. Durch die Lähmung dieses Zentrums, bei übermäßiger Einwirkung, schlägt das Herz schnell und wird auch durch weitere Zufuhr von Digitalis nicht gehemmt. Bei andauernder Perfusion läßt sich daher auch die kumulative und dauernde Wirkung auf das Nervenzentrum durch die Wiederkehr verschiedener Hemmungsgrade erkennen⁹⁾.

Der Geschwindigkeitszuwachs zur Erreichung der kritischen Endwirkung wurde mit dem zugeordneten Dosenzuwachs messend verglichen. Je näher dieser „Differentialquotient“ an 1 liegt, desto größer muß die Resorbierbarkeit der betreffenden Substanz sein. Er betrug

¹⁾ J. Harris, *Lancet* **200**, 1072—1074 [1920]; *Ber. ges. Physiol.* **8**, 574—575 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 1365.

²⁾ Walther Straub, *Biochem. Zeitschr.* **75**, 132—144 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, II, 272.

³⁾ F. Schapiro, *Biochem. Zeitschr.* **73**, 1—14 [1916]; *Chem. Centralbl.* **1916**, I, 624.

⁴⁾ Filippi, *Arch. di Farmacol. speriment.* **15**, 453 [1913].

⁵⁾ Guido M. Piccinini, *Arch. di Farmacol. speriment.* **9**, 173, 358, 433, 481 [1910].

⁶⁾ Guido M. Piccinini, *Arch. di Farmacol. speriment.* **18**, 9—36; 49—65 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1915**, I, 323.

⁷⁾ O. Loewi, *Münchener med. Wochenschr.* **64**, 1003—1004 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1917**, II, 417.

⁸⁾ Ethel Mc. Cartney u. Fred Ransom, *Journ. of Physiol.* **51**, 287 [1917]; *Chem. Centralbl.* **1918**, I, 215.

⁹⁾ C. W. Greene u. J. O. Peeler, *Journ. Pharm. Ther.* **7**, 591—599 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1916**, I, 624.

bei K-Strophanthin 3,2, bei Digitoxin 2,5, bei Gitalin 1,5. Das letzte ist also von den geprüften Glucosiden am leichtesten resorbierbar¹⁾).

Versuche an weißen Mäusen haben ergeben, daß das Gift zuvor in die giftempfindlichen Elemente eindringen muß, und daß erst das aufgenommene Gift im Gewebe seine Wirkung entfaltet. Nach Injektion verschwindet der weitaus größte Anteil schon innerhalb 10—15 Minuten aus dem Blute. Nach dieser Zeit ist nur noch ein Giftrest von etwa 5—10% im Blute enthalten. Die Schwere der Symptome der Vergiftung geht aber durchaus nicht parallel mit dem Giftgehalt des Blutes. Der Höhepunkt der Vergiftung fällt in die 3.—5. Minute nach der Injektion; zu dieser Zeit sind aber bereits 60—90% der injizierten Menge aus dem Blute verschwunden²⁾).

Aus Versuchen an Sommerfröschen ist zu schließen, daß innerhalb gewisser Grenzen der zugeführten Giftmenge eine Entgiftung der Digitalissubstanzen stattfindet. Besonders schnell gehen die Entgiftungsvorgänge bei leicht resorbierbaren Präparaten vor sich³⁾. Gut entgiftbar sind die in den Blättern vorwiegenden Aktivglucoside und ihre Tannoidverbindungen; das Digitoxin. kryst. wird schwerer, das g-Strophanthin kaum merklich entgiftet. Der Vergiftungsverlauf bei der Auswertung von Digitalispräparaten hängt von der Resorptionsgeschwindigkeit der wirksamen Substanzen und in erster Linie von ihrer mehr oder weniger raschen Entgiftung ab. Am leichtesten werden aus den Lymphsäcken des Frosches die „Gitalinfraktion“ der Blätterglucoside und die Tannoidverbindungen der Digitalisglucoside resorbiert. Schwerer resorbierbar ist das g-Strophanthin. Noch langsamer die alkoholischen Extrakte, am langsamsten das kolloidreiche Infus. Diese Verhältnisse geben eine Grundlage zur Beurteilung der Auswertungsmethoden. Die Beobachtungszeiten müssen mit der Resorbierbarkeit der Substanzen in Einklang gebracht werden⁴⁾.

Digitalis hat eine doppelte Wirkung: 1. Sie verlangsamt die gesamte Herztätigkeit und verlängert die Diastole durch Vagusreizung; 2. sie verhindert durch einen spezifischen Einfluß auf das auriculo-ventrikuläre Bündel den Übertritt gewisser Reize vom Vorhof auf den Ventrikel⁵⁾).

Die Wirkung von etwa 0,13 cem Digitalistinktur pro kg Körpergewicht beginnt 2—4 Stunden nach Einnahme, erreicht das Maximum nach 6 Stunden und dauert noch 24 Stunden fort⁶⁾.

Bei Cymarin, Digitoxin und Digipurat überwiegt die Gefäßwirkung, bei Strophanthin, Digifolin, Verodigen und Digalen die Herzwirkung⁶⁾.

Mit einer besonderen Versuchstechnik, die gestattet, neben dem Carotidruck ein isoliertes Plethysmogramm des rechten und linken Ventrikels aufzunehmen, wurde bei Strophanthus wie bei Digalen deutliche Digitaliswirkung festgestellt. Jenes wirkt aber leicht toxisch, ohne daß sich eine unschädliche Grenzkonzentration genau festlegen läßt; dagegen wirkt Überdosierung bei Digitaliskörpern selten tödlich⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nach Mc Gill lassen sich aus Digitalis durch einheitliche Methoden mittels verschiedener Lösungsmittel Fraktionen erhalten, die konstanter chemischer Zusammensetzung sind⁸⁾. Die Scheidung der beiden wirksamsten Bestandteile der Digitalisblätter durch Chloroform wurde von Hamilton ausgeführt⁹⁾. Über die Wirkung von Digitalis auf Kolloide¹⁰⁾.

Derivate: Verfahren zur Darstellung von Gerbsäureverbindungen der Digitalisglucoside¹¹⁾.

¹⁾ Walther Straub, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **80**, 72—76 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 408.

²⁾ R. Gottlieb, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **82**, 1—29 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 968.

³⁾ R. Gottlieb, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **83**, 117—155 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1058.

⁴⁾ C. H. Cattle, Brit. med. journ. **1921**, I, 521; Chem. Centralbl. **1921**, I, 964.

⁵⁾ Harold E. B. Pardee, Journ. of the Amer. med. assoc. **75**, 1258—1262 [1920]; Ausführl. Ref.: Ber. ges. Physiol. **6**, 317 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 964.

⁶⁾ E. P. Pick u. R. Wagner, Zeitschr. f. d. ges. experim. Med. **12**, 28 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 131.

⁷⁾ P. Walfer, Schweiz. med. Wochenschr. **51**, 587—590 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, I, 148.

⁸⁾ William J. Mc Gill, Journ. of Amer. Chem. Soc. **42**, 1893—1900 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 92.

⁹⁾ Herbert C. Hamilton, Journ. of industr. a. engin. chem. **12**, 1180—1181 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 457; Amer. Journ. Pharm. **92**, 529 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 89.

¹⁰⁾ Georg Pietrkowski, Biochem. Zeitschr. **98**, 92—104 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 22.

¹¹⁾ Rudolf Tambach, A. P. 1391 105 vom 18. Januar 1917, ausg. 27. Sept. 1921; Chem. Centralbl. **1922**, II, 147.

Digitannoiden. Versuche an weißen Mäusen haben ergeben, daß tödliche Gaben von Digitannoiden 0,2—0,24 mg pro 1 g Maus betragen. Dem Wirkungsgrade einer FHD. (Froschherzdos) entspricht die Wirkung $\frac{5}{100}$ mg Digitannoid. Digitannoiden sind viel weniger toxisch als k- bzw. g-Strophanthin¹⁾.

Sind leicht resorbierbar und gut entgiftbar²⁾.

Digitalin, Digitalinum verum (Bd. VI, S. 652).

Darstellung: Zur Reinigung des Rohglucosides löst man dieses in 3 Teilen kaltem Methylalkohol und gibt zur Lösung 6 Teile Wasser; nach zweitägigem Stehen bringt man den körnigen Niederschlag auf eine Nutsche, läßt 24 Stunden abtropfen, saugt ab und wäscht mit 10proz. Methylalkohol nach. Wiederholen. Das so gereinigte vakuumtrockne Digitalinum verum soll in fein pulverisiertem Zustande an kaltem Chloroform im Laufe einer Stunde nicht mehr als 1% abgeben. Schmelzpunkt betrage 212—214°. — Die Spaltung des gereinigten Digitalinum verum wird so ausgeführt, daß man 1 Teil des Glucosids in 10 Teile Spaltungssäure, bereitet aus 100 ccm Wasser, 100 ccm 96proz. Alkohol und 20 ccm konz. HCl einträgt und die Flüssigkeit eine Stunde am Rückflußkühler im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach 18—24 Stunden wird das auskristallisierte Digitaligenin abgesaugt und mit 30proz. Alkohol ausgewaschen. Ausbeute 35—38%³⁾.

A. Sluyters⁴⁾ berichtet, daß das Verfahren von Heffter (mittels 90proz. Alkohol durchgeführte Extraktion) ein stärkere Wirkung besitzendes Produkt liefert als das Verfahren von Straub. Die Versuche wurden am Frosche angestellt. Im Falle einer Katze war das Straub'sche Produkt wirkungsfähiger. A. Sluyters meint, daß der Alkohol auch nicht digitalisartige, am Frosche tödlich wirkende Stoffe auszieht⁴⁾.

Nachweis und Bestimmung: Die vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der physiologischen Wirkung von Digitalispräparaten⁵⁾ beruht auf der colorimetrischen Bestimmung einerseits der in kaltem Wasser löslichen digitoxin- und digitoxinfreien Glucoside (A) und andererseits des Gesamtglucosidgehaltes (B). Aus der Größe des Verhältnisses B—A : A im Vergleich zu den entsprechenden Werten einer Lösung von bekanntem Gehalt wird der Gehalt an aktiver Substanz berechnet⁶⁾.

Physiologische Eigenschaften: Chemischer Bau und pharmakologische Wirksamkeit verglichen mit anderen Digitaliskörpern⁷⁾. Digitalin wirkt vasoconstrictorisch auf den Kreislauf des Splanchnicusgebietes des Frosches⁸⁾.

Nach Hartz hat sich Digitalis mit Strophanthin bei der Behandlung der Grippepneumonie gut bewährt⁹⁾.

Die minimal tödliche Dosis betrug intravenös für Digitalin (Ampullen Nativelle) 0,00086 g, für Digitalintabletten (Nativelle) 0,00072 g und für Digitalistinktur (Parke Davis et Co.) 0,08 ccm pro kg Körpergewicht¹⁰⁾.

Digitalisblätter und deren Extrakte zeigen beim Aufbewahren eine Verminderung der aktiven Substanz. Der Verlust in der alkoholischen Lösung ist größer als in der Droge selbst und tritt auch rascher ein. Da hierbei ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, enthalten wahrscheinlich die Blätter einen beständigeren und einen zweiten aktiven, aber unbeständigen Bestandteil. In der frischen Droge befindet sich der haltbare Bestandteil, etwa 40% der physiologischen Substanz; der aus gelagerten Blättern hergestellte Extrakt kommt infolge des Überwiegens des haltbaren Bestandteiles bei einem erhöhten Gehalt an aktiver Substanz ins Gleichgewicht. Aus der ungefähren Übereinstimmung des Gleichgewichtszustandes mit dem gefun-

¹⁾ R. Gottlieb, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. **82**, 1—29 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 968.

²⁾ R. Gottlieb, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. **83**, 117—155 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1058.

³⁾ H. Kiliani, Archiv d. Pharmazie **252**, 26—32 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2110.

⁴⁾ A. Sluyters, Berliner klin. Wochenschr. **56**, 802—803 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 801.

⁵⁾ Edgar Berry, Pharm. Journ. **41**, 783; [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 28.

⁶⁾ Edgar Berry, Pharm. Journ. **49**, 69—71 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 949.

⁷⁾ Walther Straub, Biochem. Zeitschr. **75**, 132—144 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 272.

⁸⁾ A. Fröhlich u. S. Morita, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. **78**, 277—316 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 799.

⁹⁾ Ad. Hartz, Deutsche med. Wochenschr. **44**, 1384—1385 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 207.

¹⁰⁾ S. A. Levine, Boston med. a. surg. Journ. **182**, 64 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 209.

denen Digitoxingehalt kann man schließen, daß das Digitoxin die beständige, das Digitalin die unbeständige Komponente darstellt¹⁾.

Digitaligenin (Bd. II, S. 653).

Physiologische Eigenschaften: Chemischer Bau und pharmakologische Wirksamkeit verglichen mit anderen Digitaliskörpern²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ist methoxylfrei³⁾. Digitaligenin besitzt ein auffallend hohes Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +454^\circ$ ⁴⁾.

Digitoxin (Bd. II, S. 654; Bd. VIII, S. 342).

Mol.-Gewicht: gefunden in Eisessiglösung 746—790⁵⁾.

Zusammensetzung: $C_{44}H_{70}O_{14}$ ⁶⁾

Vorkommen: Im Digipurat scheint kein, ebenso im Digalen auch kein Digitoxin vorhanden zu sein⁶⁾. Der Extrakt der Blätter mit kaltem Wasser enthält entweder sehr wenig oder gar kein Digitoxin⁷⁾.

Darstellung: Die früher als Digitoxin beschriebenen Körper sind unrein und oft pharmakologisch wenig wirksam. — Die Darstellung des reinen Digitoxins geschieht wie folgt⁵⁾: Getrocknete und gepulverte Digitalisblätter werden in Perkolatoren mit verdünntem Alkohol extrahiert, die Extrakte mit Bleiessig gereinigt und mit Schwefelwasserstoff entbleit. Die hellgelben Lösungen werden konzentriert und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherextrakte werden mit Sodawasser gewaschen und eingedunstet. Die Rückstände werden in Chloroform gelöst und wiederholt mit Petroläther gefällt. — Der gelblichweiße Niederschlag wird in verdünntem Alkohol gelöst, mit Bleiessig + Ammoniak gefällt und das Filtrat entbleit. Die Lösung wird im Vakuum konzentriert, bis Trübung auftritt, dann mit etwas Ammoniak versetzt und mit Chloroform extrahiert. Der Chloroformrückstand wird aus Alkohol + Wasser mehrfach umkrystallisiert. — Mikroskopische, schmale, silberglänzende Tafeln. — Ausbeute etwa 40% des Rohdigitoxins⁵⁾.

Physiologische Eigenschaften: 0,4 mg in verdünntem Alkohol bewirken bei Fröschen in 12—15 Minuten Herzstillstand⁵⁾.

Froschdosis (F.D.) ist diejenige absolute Glucosidmenge, die bei Injektion in den Bauchlymphsack einen männlichen Grasfrosch durch tonischen Ventrikelstillstand eben gerade tötet, ist 0,00000365 g pro g Frosch. 100 g Folia titrata enthalten an Digitoxin 65500 F.-D. entsprechend 0,24 g⁸⁾.

Chemischer Bau und pharmakologische Wirksamkeit verglichen mit anderen Digitaliskörpern⁹⁾.

Die mit Digitalisglucosiden (Digitoxin, Agadin) vergifteten Froschherzen erholen sich durch die Auswaschung, im Gegensatz zu g-Strophanthin, nur während einer Ruhepause. Die Digitalisglucoside sind schwieriger auswaschbar als Strophanthin¹⁰⁾.

Das in die dorsalen Lymphsäcke injizierte Digitoxin wird bei Bufo vulgaris zum Teil resorbiert, zum Teil aber bleibt es lange Zeit unresorbiert an der Applikationsstelle liegen. Von

¹⁾ James M. Schmidt u. Frederik W. Heyl, Amer. Journ. Pharm. **91**, 425—436 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 946.

²⁾ Walther Straub, Biochem. Zeitschr. **75**, 132—144 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 272.

³⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 701—721 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1148.

⁴⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 240—250 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 427.

⁵⁾ M. Cloetta, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **88**, 115 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 452.

⁶⁾ Ernst Meyer, Archiv f. d. experim. Pathol. u. Pharmakol. **81**, 261—289 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 315.

⁷⁾ William J. McGill, Journ. of Amer. Chem. Soc. **42**, 1893—1900 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 92.

⁸⁾ Walther Straub, Münchner med. Wochenschr. **64**, 513—515 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 76.

⁹⁾ Walther Straub, Biochem. Zeitschr. **75**, 132—144 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 272.

¹⁰⁾ B. von Issekutz, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **20**, 445—459 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 303.

dem resorbierten Digitoxin werden etwa 10% durch Harn und Kloake sehr allmählich ausgeschieden, ein Teil wurde in der Muskulatur wiedergefunden. Der größte Teil wird im Organismus zerlegt. Bei einem Kaninchen, das im Laufe eines halben Jahres größere Mengen Digitalis erhalten hatte, wurde nirgends Digitoxin gefunden¹⁾.

Die Resorption von Digitoxin aus den Lymphsäcken des Frosches geht viel langsamer vor sich als die des g-Strophanthin und Gitalin²⁾.

Die Untersuchung der wirksamen Bestandteile von Digitalis purpurea hat hinsichtlich Digitoxin ergeben, daß der Tod des Herzens den toxischen und kumulativen Eigenschaften dieses Körpers, welcher anscheinend mit dem Herzmuskel sich verbindet, zuzuschreiben ist. Das Digitoxin ist in merklicher Menge im heißen wässerigen Infus und in dem mit siedendem Wasser bereiteten Perkolat enthalten; es geht völlig in die mit 20 proz. Alkohol bereitete Tinktur und derartige Infuse über. In geringerer Menge, aber in verminderter Giftigkeit, ist das Digitoxin in den mit 60 proz. Alkohol und in noch geringerer Menge in den mit 90 proz. Alkohol bereiteten Tinkturen enthalten. Nur spurenweise findet sich das Digitoxin im kalten wässerigen Auszug, welche Arzneiform von den Ärzten den Digitalistinkturen durchweg vorgezogen wird³⁾.

Die Resorbierbarkeit der Digitalisglucoside k-Strophanthin, Digitoxin, Gitalin steht bei Digitoxin in der Mitte⁴⁾.

Die örtlichen Reizwirkungen der Digitalispräparate sind nicht allein dem Digitalisaponin, sondern auch dem Digitoxin zuzuschreiben⁵⁾.

Die Gründe des Verschwindens des Digitoxins nach intravenöser Injektion an Kaninchen wurden durch Versuche über die Löslichkeit und Wirksamkeit des Digitoxins in wässerigen Lösungen und im Blut untersucht⁶⁾. Das schwer lösliche Digitoxin fällt beim Verdünnen seiner alkoholischen Lösung mit Wasser nur langsam aus. Die Lösungen der amorphen, schwer löslichen Digitalisglucoside dialysieren gut, ebenso wie Strophanthin und Antiarin. Die Wirkung auf das Froschherz bleibt dieselbe, gleichviel ob man Ringerlösung oder defibriniertes Blut als Lösungsmittel der Gifte wählt. Benutzt man aber Serum als Vehikel, so zeigt sich, daß alle untersuchten Gifte in ihrer Wirkung stark gehemmt oder aufgehoben werden. Strophanthin und Antiarin sind Ausnahmen, ihre Wirkung wird verstärkt. — Vielleicht beruht das Verschwinden des Digitoxins auf physikalischen Adsorptionsvorgängen und nicht auf einer Zerstörung durch die Zellen⁶⁾.

Wird vom Magendarmkanal der Ratte leichter absorbiert als Ouabain oder amorphes Strophanthin. Unzerstörte Menge im Kote verschieden. Intravenös gegeben verläßt das Blut 90% und mehr innerhalb 5 Minuten. Ein Teil wird in der Leber fixiert, ein Teil erreicht den Darm, erscheint sogar im Kot, doch wird die Hauptmenge im Körper zerstört. Im Harn nur Spuren. Giftigkeit bei peroraler Anwendung am größten⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Ligroin, Amylalkohol, Äther, unlöslich in Wasser. — Der Schmelzpunkt je nach dem Reinheits- und Trocknungsgrad und den Krystallisationsbedingungen 190–240°. — Die reinsten Produkte aus warmem Chloroform + Äther schmelzen bei 252–253° und sind wahrscheinlich identisch mit dem Digitophyllin Kilianis⁸⁾ vom Schmelzpunkt 232°. — Bei der Destillation in Kathodenvakuum bei etwa 270° sublimiert die Substanz C₈H₁₄O₄ über. — Die im Destillationsrohr sich ansetzenden Krystalle werden in Äther gelöst. — Ausbeute 24%. Die Reinigung des Sublimates geschieht durch Umkrystallisieren aus Toluol, oder durch Sublimation. — Lange farblose Nadeln, leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Chloroform. — Sublimiert von 100° an. — Schmelzpunkt 116°. Die Reaktion ist neutral. Kaliumpermanganat in Sodalösung wird sofort reduziert, jedoch nicht Fehlingsche Lösung. Brom wird addiert. Bei der Kellerschen

¹⁾ Camill Lhoták von Lhota, Biochem. Zeitschr. **52**, 362–368 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 601.

²⁾ A. Paranjapé, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **85**, 109–122 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 272.

³⁾ Edgar Berry, Pharm. Journ. [4] **41**, 783–788 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 28.

⁴⁾ Walther Straub, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **80**, 72–76 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 408.

⁵⁾ Arnold Holste, Archiv f. experim. Path. u. Pharmakol. **73**, 457–474 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 2151.

⁶⁾ Ernst Oppenheimer, Biochem. Zeitschr. **55**, 134–152 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1502.

⁷⁾ Robert A. Hatcher u. Cary Eggleston, Journ. Pharm and exp. Ther. **12**, 405–496 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 237.

⁸⁾ Kiliani, Archiv d. Pharmazie **235**, 426 [1897]; Chem. Centralbl. **1897**, II, 764.

Reaktion zuerst dunkelbraune Brechungszone, dann indigoblaue Färbung des Eisessigs, etwa 2 mal so stark wie bei Digitalin. — Mol.-Gewicht in Eisessig etwa 173¹⁾.

Reaktionen des Digitoxins²⁾. HNO₃ bewirkt keine Färbung, KOH erzeugt eine schwache gelblichrötliche Farbe. — Reaktion mit Molybdänsäure und Chromsäure. Zu ihrer Ausführung nebeneinander bringt man auf einen Objektträger an jedes Ende etwas Digitoxin und verreibt es mit Ammonmolybdat resp. Kaliumbichromat und Wasser. Abdunsten lassen, Rückstand mit Eisessig eindunsten und Aufbringen von etwas konzentrierter H₂SO₄. Nach einigen Stunden sind farblose Lösungen entstanden, die beim schwachen Erwärmen prächtige Färbungen zeigen. Die molybdänhaltige Masse färbt sich schön himmelblau, die Chrommischung nickelgrün. Beim Abkühlen verschwinden die Färbungen wieder, lassen sich aber durch wiederholtes Erwärmen beliebig oft wieder erzeugen. — Verreibt man metavanadinsaures Na mit festem Digitoxin und Wasser, läßt eintrocknen und durchfeuchtet mit konzentrierter H₂SO₄, so entsteht nach einigen Stunden eine fast farblose Lösung, die sich bei geringem Erwärmen tiefgelb färbt. Beim Abkühlen tritt wieder Entfärbung ein. — Kaliumferrocyanid und Kaliumferricyanid geben bei der oben beschriebenen Behandlung mit Eisessig und H₂SO₄ mit Digitoxin, ersteres eine tiefblaue, letzteres eine himmelblaue Farbenreaktion. — Wolframsaures Na gibt mit Digitoxin in Wasser amorphe weiße Flocken, die farnartig eintrocknen. Auf Zusatz von H₂SO₄ findet in der Kälte teilweise Lösung statt, die in der Wärme grauschwäzliche Flocken abscheidet. — CuSO₄ gibt mit Digitoxin und Wasser eine amorphe Verbindung, die auf Zusatz von Eisessig neben Krystallen eine amorphe weißlichgraue Masse unter dem Mikroskop zeigt. H₂SO₄ gibt damit Schwarzfärbung. Bei gleicher Behandlung mit AgNO₃ entsteht zunächst keine Verbindung, auf Zusatz von Eisessig krystallinische Quadrate, mit H₂SO₄ eine schwäzliche pulverförmige Masse. — HgCl₂ erzeugt in essigsaurer Lösung nach dem Eindunsten beim Erwärmen mit H₂SO₄ eine bläuliche Flüssigkeit, Hg₂(NO₃)₂ eine gelbliche. — HCl färbt in der Wärme zeisiggrün, Ferrisalz stark rotbraun. — Konzentrierte Kobaltnitratlösung wird auf einem Objektträger zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wenig Digitoxin und Eisessig verrieben und die Mischung unter gelindem Erwärmen verdunsten gelassen. Nach kurzer Zeit färbt sich die Masse intensiv gelbgrün. Die Färbung hält sich wochenlang unverändert²⁾.

Derivate: Pentabenzoyldigitoxin³⁾. Entsteht bei der Einwirkung von 3 Teilen Benzoylchlorid auf 1 Teil Digitoxin und 6 Teile Pyridin. Das Produkt scheidet sich beim Eingießen in verdünnte Schwefelsäure ab und erstarrt nach Entfernen der überschüssigen Benzoesäure mit Petroläther. — Es bildet aus kleinen Stäbchen zusammengesetzte Rosetten aus Benzol + Petroläther. — Leicht löslich in Äther, Essigäther, Benzol, Chloroform, Äthylendibromid und Eisessig, ziemlich löslich in Alkohol und Tetrachlormethan, wenig löslich in Methylalkohol. — Sintert bei 145° und schmilzt bei 156—158°. — 1,5 mg sind an der Katze und am Frosch unwirksam.

Phenylisocyanatverbindung des Digitoxins³⁾. Bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf das in Aceton gelöste Digitoxin entsteht eine Diphenylisocyanatverbindung. — Sie wird mit Petroläther abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisiert, wobei Diphenylharnstoff auskrystallisiert, während die Phenylisocyanatverbindung in Lösung bleibt. — Die Lösung wird verdampft, der Rückstand in Eisessig gelöst und mit Petroläther gefällt. — Weiße amorphe Substanz. An Fröschen $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ so wirksam wie Digitoxin.

Pentastearoyldigitoxin³⁾. Die Darstellung geschieht analog wie beim Benzoyldigitoxin. — Das in verdünnter Schwefelsäure ausgeschiedene Rohprodukt wird in Chloroform gelöst. Beim Eingießen der Lösung in Alkohol erfolgt krystallinische Abscheidung. — Leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Essigäther, Phenol, Chloroform, Toluol, ziemlich löslich in Isobutylalkohol, Petroläther und Olivenöl, wenig löslich in Eisessig. — In Alkohol und Methylalkohol fast unlöslich. — 4 mg sind an Fröschen und Katzen unwirksam.

Digitoxigenin (Bd. II, S. 655; Bd. VIII, S. 343).³⁾

Mol.-Gewicht: in Eisessig rund 366. C₂₄H₃₆O₄.

Darstellung: 1 g krystallisiertes Digitoxin wird in 25 ccm Alkohol gelöst, mit 3 ccm konzentrierter Salzsäure und mit 2 ccm Wasser versetzt. — Nach 24 Stunden wird in Wasser ge-

¹⁾ Cloetta, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **88**, 115 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 452.

²⁾ C. Reichard, Pharm. Centralhalle **54**, 687—693 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 719.

³⁾ M. Cloetta, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **88**, 115 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 453.

gossen, vom Niederschlag abfiltriert, mit Soda neutralisiert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Niederschlag und Chloroformrückstand sind Digitoxigenin. — Ausbeute 47%. — Statt mit Salzsäure kann die Spaltung auch mit H_2SO_4 erfolgen, man neutralisiert dann mit Bariumcarbonat. — Bei der Spaltung erhält man neben Digitoxigenin noch Anhydrodigitoxigenin vom Schmelzpunkt 187° (korr.), vom Digitoxigenin durch seine Unlöslichkeit in Essigäther trennbar.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dicke prismatische Nadeln aus Essigäther oder Alkohol, wenig löslich in Äther, ziemlich löslich in Essigäther, löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser. — Schmelzpunkt 245°.

Die Kellersche Reaktion des Digitoxigenins gibt eine reine Grünfärbung. Geht man von den unreinen Digitoxinen des Handels aus, so entsteht an der Berührungsfläche des Eisessigs und Schwefelsäure eine rote Zone.

Physiologische Eigenschaften: Der Giftwert V nach Focke ermittelt = 8,5 (für Digitoxin = 5,2) oder 4,7 bei anderer Versuchsanordnung. — Neben der Herzwirkung zeigt das Digitoxigenin bei 1 mg auf 50 g Frosch starke Krampfwirkung. — Für Katze sind 0,3 mg pro kg bereits giftig (Erbrechen, Pulsverlangsamung, Krämpfe), 0,5 mg pro kg letal.

Chemischer Bau und pharmakologische Wirksamkeit verglichen mit anderen Digitaliskörpern¹⁾.

Derivate: Monoacetyldigitoxigenin²⁾. Entsteht bei der Acetylierung von Digitoxigenin mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 120—130°. — Das in Wasser ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird aus 85 proz. Alkohol umkrystallisiert. — Farblose Prismen, Schmelzpunkt 219—220°. — Ausbeute etwa 70%. — Die Substanz besitzt keine Herz-, jedoch Krampfwirkung.

Anhydrodigitoxigenin.²⁾



Bildung: Aus Digitoxin oder Digitoxigenin in Alkohol beim Erhitzen mit Salzsäure. — Aus wässrigem Alkohol scheidet es sich zunächst in Form einer milchigen Ausscheidung, die sich allmählich in Nadeln umwandelt.

Physiologische Eigenschaften: Herzwirkung ist nicht mehr vorhanden, wohl aber Krampfwirkung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzpunkt 183—185°. — Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd im Kaliumpermanganat bleibt in Acetonlösung unverändert.

Derivate: Dixgeninsäure $C_{24}H_{38}O_5$. — Entsteht aus Digitoxigenin beim Erhitzen mit alkoholisch-wässriger Natronlauge. — Das **Natriumsalz** krystallisiert beim Erkalten und wird aus Methylalkohol + Äther oder aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert. — Schmelzpunkt 236°. — Die freie Säure krystallisiert bei Zugabe von Salzsäure zu der methylalkoholischen Lösung. — Schmelzpunkt 243—244°.

Digitan.²⁾

Mol.-Gewicht: in Eisessig bestimmt 553—608.

Zusammensetzung: $C_{36}H_{56}O_{10}$.

Darstellung: Reines Digitoxin wird im Kathodenvakuum auf etwa 270° erwärmt, bis alles, was heraussublimieren kann, überdestilliert ist. — Die Rückstände der Vakuumdestillation werden in Aceton gelöst, mit Wasser verdünnt, von einem abgeschiedenen Harz abfiltriert, das Filtrat mit mehr Wasser verdünnt, worauf sich lichtbrechende, zu Warzen agglomerierende Kügelchen abscheiden. — Beide Niederschläge werden in Alkohol gelöst, mit Bleiessig, Ammoniak und Wasser versetzt und die milchig trübe Flüssigkeit mit Chloroform extrahiert. — Das Chloroform wird abgedampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, der Alkohol verdunstet, abermals in Chloroform gelöst, mit Petroläther gefällt und schließlich aus alkoholischer Lösung mit Wasser in kugeligem Aggregaten abgeschieden.

¹⁾ Walther Straub, Biochem. Zeitschr. **75**, 132—144 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 172.

²⁾ M. Cloetta, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **88**, 113 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 453.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Fast unlöslich in Wasser; leichter löslich in organischen Lösungsmitteln als Digitoxin. — Die Kellersche Reaktion ist positiv, etwas geringer als beim Digitoxin. — Schmelzpunkt 142—153°. Bei der Spaltung mit alkoholisch-wässriger Salzsäure entsteht Digitoxose (40%) und Digitoxigenin (54%).

Derivate: Benzoyldigitan¹⁾. Entsteht wie das Pentabenzoyldigitoxin. — Ist pharmakologisch unwirksam.

Digitalein (Bd. II, S. 656).

Vorkommen: Digipurat enthält den alkoholbeständigen Anteil des Digitalein, neben dem des Gitalins. 1 ccm der Lösung entspricht 177 F.-D.²⁾.

Physiologische Eigenschaften: Froschdosis (F.-D.), diejenige absolute Glucosidmenge, die bei Injektion in den Bauchlymphsack einen männlichen Grasfrosch durch tonischen Ventrikelstillstand eben gerade tötet, ist etwa 0,000005 g pro g Frosch. 100 g Folia titrata enthalten an Digitalein 74500 F.-D., entsprechend etwa 0,37 g³⁾. Tödliche Gabe intravenös 75 mg pro kg der Ratte, peroral oder subcutan 10 mal soviel. Konstituenten von wahrer Digitaliswirkung verlassen das Blut schnell, Digitoninkomponente langsamer. In der Leber keine Fixierung von jenen. Im Harn oder im Kote nur Spuren; Zerstörung muß im Körper vor sich gehen, wobei die Leber die Hauptrolle spielt. Innerliche Gabe wird wahrscheinlich durch den Dickdarm zerstört⁴⁾.

Digitogensäure.⁵⁾

Darstellung: Die rohe Digitogensäure wird in überschüssiger wässriger Natronlauge gelöst und mit Äther behandelt. Läßt man die von der ätherischen Lösung abgetrennte alkalische Flüssigkeit zur Verdunstung des gelösten Äthers einige Stunden in einer Schale stehen, so wird sie gut filtrierbar. Aus der filtrierten Lösung erhält man mit Salzsäure die reine Säure, die sofort mit Äther ausgezogen und durch Umlösen aus wässrigem Methylalkohol als schnell erstarrendes Öl erhalten wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Oxydiert man Digitogensäure mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Eisessig auf dem Wasserbade, so erhält man neben anderen sauren Produkten eine Tricarbonsäure $C_{16}H_{24}O_7 = C_{12}H_{21}O(COOH)_3$. Nadeln mit 1 Mol. Wasser aus Methylalkohol + Wasser, Schmelzpunkt 215—216° unter Zersetzung. Schwer löslich in Äther, gibt amorphe Salze, die Säure wird aus Salzlösungen durch Salzsäure amorph gefällt und ist dann in Äther leicht löslich. Von Permanganat wird sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. — Beim Kochen der Digitogensäure mit Eisessig und verdünnter Salpetersäure (spez. Gewicht 1,2) entsteht eine krystallinische Säure, die ein mit 8 Mol. Wasser krystallisierendes Bariumsalz liefert mit der früher⁵⁾ mittels konzentrierter Salpetersäure gewonnenen Säure $C_{22}H_{30}O_8N_2$ identisch zu sein scheint.

Wird beim Erwärmen mit 2proz. Salzsäure in 50proz. wässrig-alkoholischer Lösung im Wasserbade langsam, aber vollständig nach folgender Gleichung gespalten:



$C_{20}H_{32}O_6$ ist eine einbasische Säure, $C_8H_{12}O_2$ ein Lacton. — Analog verhält sich die Digitonsäure, die das gleiche Lacton $C_6H_{12}O_2$ neben einer gut krystallisierten Säure liefert. Das Lacton $C_8H_{12}O_2$ bildet Krystalle aus 94proz. Alkohol. — Schmelzpunkt 93°. — Sehr leicht löslich in Aceton, Benzol, Essigäther schwer löslich in Petroläther. $[\alpha]_D = -79,5^\circ$ (0,3574 g in 14 ccm 94proz. Alkohol).

¹⁾ M. Cloetta, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **88**, 113 [1920]. Chem. Centralblatt **1921**, I, 452.

²⁾ Ernst Meyer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **81**, 261—289 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 315.

³⁾ Walther Straub, Münchner med. Wochenschr. **64**, 513—515 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 76.

⁴⁾ Robert A. Hatcher u. Cary Eggleston, Journ. of pharmacol. a. exp. therapeut. **12**, 405—496 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 237.

⁵⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3561 [1901]; **43**, 3563 [1910]; Chem. Centralbl. **1901**, II, 1316; **1911**, I, 320.

Derivate: Verbindung $C_{30}H_{46}O_7$ ¹⁾. Aus Digitogensäure und Methylalkohol mittels konzentrierter Schwefelsäure oder aus Digitogensäure in Äther, mittels ätherischer Diazomethanlösung. Säulen aus Methylalkohol + Wasser, Schmelzpunkt 137°. — Versetzt man eine Lösung in 50proz. Alkohol mit $\frac{1}{2}$ Mol. Kaliumhydroxyd (in Form von $\frac{1}{10}$ n-Lauge) in Gegenwart von Phenolphthalein, so wird das Alkali weder bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 20 Stunden, noch bei folgendem $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen in siedendem Wasser verbraucht. Die Methoxylbestimmung nach Hans Meyer, für die einige Abänderungen mitgeteilt werden, ergibt das Vorliegen einer Dimethylverbindung, deren Methyle erst bei der Veresterung in die Digitogensäure eingetreten sein können, da in dieser nach der Zeiselschen Methode kein Methoxyl nachweisbar ist. — Aus der Verbindung $C_{30}H_{46}O_7$ läßt sich durch Verseifung die Digitogensäure nicht wiedergewinnen.

Verbindung $C_{30}H_{50}O_7$ ¹⁾. Aus Digitogensäure und Äthylalkohol mittels konzentrierter Schwefelsäure. — Säulenförmige Krystalle mit $\frac{1}{4}$ Mol. Wasser aus Alkohol + Wasser, Schmelzpunkt 95—96°.

Digitonin (Bd. VII, S. 343).

Physiologische Eigenschaften: Beschleunigt die zellfreie Gärung²⁾. Die örtlichen Reizwirkungen der Digitalispräparate sind nicht allein dem Digitonin, sondern auch dem Digitalin und Digitoxin zuzuschreiben³⁾. Besitzt eine herzsclilagbeschleunigende Wirkung. Sollte aus Digitalispräparaten entfernt werden⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Durch Hydrolyse mit im wesentlichen wässriger Salzsäure erhält man aus Digitonin einen teilweise krystallisierbaren Zucker, dessen feste Bestandteile sich als d-Galaktose erweisen. In dem Zuckersirup ist wahrscheinlich noch ein weiterer Zucker, vermutlich eine Ketose, vorhanden⁵⁾.

Löst sich rasch in 20—21 Teilen Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur. Besitzt $[\alpha]_D = -54,3^\circ$ (0,4474 g Substanz in 15,8 ccm Methylalkohol)⁵⁾.

Derivate: Acetyldigitonin $C_{34}H_{51}O_{28}(CH_3CO)_{11}$. — 0,4 g Digitonin werden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid am Rückfluß während 45 Minuten gekocht. Das ölige Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, in dem es nach einigen Stunden erstarrt. Die Gewichtszunahme (38,65%) entspricht dem Eintritt von 11 Acetylgruppen in das Digitonin. — Weißes krystallinisches Pulver, Schmelzpunkt 140°, leicht löslich in Äther und Alkohol unlöslich in Wasser. Eine Lösung in 90proz. Alkohol bleibt nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser klar, erst bei weiterem Zusatz von Wasser fällt es aus. Kocht man eine Lösung des Acetats in 90proz. Alkohol mit dem gleichen Volumen 1proz. wässriger NaOH kurze Zeit, so erfolgt Verseifung, beim Verdünnen mit Wasser bleibt die Lösung klar. Setzt man das Kochen der alkoholischen Lösung längere Zeit fort, so bildet sich ein in Wasser und Äther schwer lösliches Umwandlungsprodukt des Digitonins⁶⁾.

Gitalin (Pseudodigitoxin) (Bd. VIII, S. 345).

Physiologische Eigenschaften: Obgleich das Gitalin bei Temporarien wie das Digitalisinfus wirkt, so besteht ein Unterschied darin, daß aus dem Infus bei großen Injektionsmengen relativ mehr zur Wirkung gelangt als aus den gleichen Mengen einer Gitalinlösung, und daß das Infus deutlich stärker wirkt als seinem Gehalt an Gitalin entspricht, Tatsachen, welche auf den Einfluß von unbekannten, an sich nicht spezifischen Nebenbestandteilen der Blätter hinweisen⁷⁾.

Durch Versuche wird gezeigt, daß Gitalin in mehrere unter sich verschiedene Stoffe zerlegt werden kann. Diese Bestandteile unterscheiden sich durch ihre physiologische Wirkung,

¹⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 701 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1151; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 240 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 427.

²⁾ Carl Neuberg, Elsa Reinfurth u. Marta Sandberg, Biochem. Zeitschr. **121**, 215—234 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 1327.

³⁾ Arnold Holste, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **73**, 457—474 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 2151.

⁴⁾ Edgar Berry, Pharm. Journ. [4] **41**, 783—788 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 28.

⁵⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **91**, 1613—1639 [1918]; Chem. Central. **1918**, II, 1036.

⁶⁾ J. Lifschütz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **101**, 89—98 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 871.

⁷⁾ Focke, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **14**, 262—309 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1707.

ihre Wasserlöslichkeit und ihre Hydrolyse. Nach dem Verfahren von Kraft kann aus den Digitalisblättern kein einheitliches Produkt geliefert werden. Die Reinigung über das Hydrat kann nur eine teilweise sein. Das von Kiliani abgeschiedene Hydrat dürfte in naher Beziehung zu dem früheren β -Digitoxin stehen ¹⁾.

Wirkungswert, falls man die minimal tödliche Dosis für 1 g Froschgewicht zugrunde legt: 0,380 und 0,381% mit dem Valor 0,47; nach Reed-Vanderkleed: 0,354—0,355% mit dem Valor 0,44; nach Sloeder: 0,373% mit dem Valor 0,378; nach Burmann 0,380 und 0,382% mit dem Valor 0,378; nach Martindale 0,06% mit dem Valor 0,031 ²⁾.

Die Resorbierbarkeit der Digitalisglucoside k-Strophanthin, Digitoxin und Gitalin ist am größten bei Gitalin ³⁾. Ruft nach intravenöser Eingabe bei Kaninchen eine mäßige Blutdrucksteigerung hervor, deren Größe im ganzen mit der Gabe steigt. Manchmal tritt die stärkste Wirkung bei der ersten Injektion ein, nachher eine Abstumpfung oder Gewöhnung dem Gifte gegenüber. Große Hebungen des Druckes werden erreicht durch eine große Gabe, 2,4—6 mg pro kg, bei der ersten Einspritzung. Pulsfrequenz wird vermindert. Bei 15 mg treten Unregelmäßigkeiten der Herzreaktion ein; toxische Gabe 4—5 mg pro kg. Vergiftungssymptome, Atemstörungen, Myosis und Muskellähmung, Tod durch Lähmung des Atmungszentrums. Letale Dosen, Gitalingabe 1 gesetzt, für Digalen: 0,5, für Digitalisinus 62,5 am Frosch, für Digalen 0,51, für Digitalisinus 66,0, für Strophanthin 0,063 am Kaninchen. Die Lähmungserscheinungen haben wahrscheinlich eine zentrale Ursache. — Im Blut von Kaninchen findet eine reichliche Entgiftung der Digitalissubstanz statt, doch ist diese Fähigkeit keine allen Kaninchen gemeinsame Eigenschaft ⁴⁾.

Der Titer der einzelnen Aktivglucoside des Digitalisblattes ist diejenige absolute Glucosidmenge, die bei Injektion in den Bauchlymphsack einen männlichen Grasfrosch durch tonischen Ventrikelstillstand eben gerade tötet. Für Gitalin ist dieser Wert 0,00000585 g pro g Frosch = Froschdosis = F.-D. In 100 g Folia titrata wurden ermittelt an Gitalin 65 500 F.-D., entsprechend 0,375 g ⁵⁾.

Die Resorption von Gitalin aus den Lymphsäcken des Frosches geht viel schneller vor sich als die des Digitoxin und noch mehr als die des alkoholischen Rohextraktes ⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nach Rosenthaler ⁶⁾ ist Gitalin kein einheitlicher Körper, denn er läßt sich in eine zur Hydratbildung befähigten und eine kein Hydrat bildende Substanz zerlegen. — Der letztere Anteil ist nach physiologischen Versuchen am Froschherz ungefähr ebenso wirksam wie das ursprüngliche Gitalin. Bei einer anderen Aufarbeitung des Gitalins wurde eine noch wirksamere Substanz in kristallinischer Form erhalten, die mit keinem bisher bekannten Digitalisbestandteil identisch zu sein scheint ⁷⁾.

Gibt mit dem Kellerschen Reagens an Stelle der Violettfärbung eine dunkelblaue Farbe, wobei die untere Schicht violett bis bräunlich gefärbt ist ⁸⁾.

Ist optisch aktiv: $[\alpha]_D^{25} = -25,2^\circ$ (14,45 CHCl₃ und 0,5230 Gitalin) und $[\alpha]_D^{25} = -18,8^\circ$ (12,35 C₂H₅OH und 0,4875 Gitalin). Mol.-Gewicht in Chloroform 544 ⁹⁾.

Anhydrogitalin.

Kiliani ¹⁰⁾ stellt die Formel für Anhydrogitalin C₃₃H₅₂O₁₂, die zwei Digitoxosereste enthalten soll, gegenüber der Kraftschen Formel ¹¹⁾ (C₂₈H₄₆O₉, die nur einen Zuckerrest enthält.

¹⁾ H. Kiliani, Archiv d. Pharmazie **252**, 13—26 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 2110.

²⁾ A. Tschirch u. F. Wolter, Schweiz. Apoth.-Ztg. **56**, 469—472 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 307.

³⁾ Walther Straub, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **80**, 72—76 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 408.

⁴⁾ C. G. Santesson u. L. Strindberg, Skand. Archiv f. Physiol. **35**, 51—100 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 792.

⁵⁾ Walther Straub, Münchner med. Wochenschr. **64**, 513—515 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 76.

⁶⁾ A. Paranjpe, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **85**, 109—122 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 272.

⁷⁾ L. Rosenthaler, Schweiz. Apoth.-Ztg. **52**, 349 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 328.

⁸⁾ A. Tschirch u. F. Wolter, Schweiz. Apoth.-Ztg. **56**, 469 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 308.

⁹⁾ James Burmann, Bull. Soc. Chim. de France [4] **21**, 290—293 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 837.

¹⁰⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 334—349 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 1317.

¹¹⁾ F. Kraft, Archiv d. Pharmazie **259**, 118—141 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1576.

Verodigen.

Der von Kraft als Gitalin bezeichnete, in Chloroform lösliche Anteil des Kaltwasserextraktes der Digitalisblätter (Firma C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim). Amorph, in Wasser 1 : 600 löslich; die Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Ausfällung eines krystallisierten Niederschlages, des Anhydrogitalins. Durch das Ausfallen erleidet 30% Wirksamkeits-einbuße. Wirksamkeit die des Digitoxins, stärker als Digita-lein. Besitzt alle jene Eigenschaften, die den Digitaliskörpern zukommen. Resorbierbarkeit ist eine gute. In der Praxis gut bewährt ¹⁾. Beschleunigt die zellfreie Gärung ²⁾. Klinische Erfahrungen mit Verodigen (Digitalispräparat) ³⁾. Nach Maisel ⁴⁾ bietet Verodigen (Gitalin) gegenüber titriertem Folia Digitalis keine Vorzüge bezüglich der störenden Nebenerscheinungen, eher Nachteile.

Digosid.

Digosid ⁵⁾, dessen Darstellung nicht angegeben wird, ist ein weißes, amorphes Pulver, sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Methylalkohol, Benzol, leicht löslich in Amylalkohol, schwer löslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser, wenig löslich in Benzin, kaum löslich in Petroläther; zersetzt sich wie das Gitalin beim Kochen mit Alkohol, ist aber im Gegensatz zu letzterem in wässriger Lösung auch bei höherer Temperatur beständig. Gibt die Digitoxin- und Gitalinreaktion in gleichstarkem Maße.

Das Erhitzen der „Digosid“-Lösungen ist zu vermeiden, da sie dadurch in ihrem Wirkungs-wert zurückgehen. Eine pro mill. Digosidlösung entspricht einem proz. Digitalisinfusum. 1 ccm Digosidlösung entspricht 0,10 g, eine Tablette Digosid 0,05 g Digitalisblättern in Form von Infus ⁶⁾.

Gitonin.⁷⁾



Darstellung: Kraft ⁸⁾ fand an einem Kilia nischen Digitoninpräparat, daß es ein anderes amorphes Glucosid beigemischt enthält. Windaus und Schneckenburger ⁷⁾ isolierten dieses neue Glucosid auf Grund der Löslichkeit in Alkohol, wobei es sich vom Digitonin unter-scheidet, wie es folgende Zahlen beweisen:

Je 100 ccm lösen bei 22°

	Gitonin	Digitonin
Absoluter Alkohol	0,983 g	1,765 g
95 proz. Alkohol	0,204 g	0,447 g
85 proz. Alkohol	0,402 g	0,258 g
50 proz. Alkohol	0,778 g	0,829 g

Demnach eignet sich zur Isolierung 95 proz. Alkohol. Man löst Digitonin Merck in heißem 95 proz. Alkohol und läßt die Lösung unter Schutz vor Verdunstung mehrere Wochen stehen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße amorphe Kugeln; fängt an, sich bei 255° gelb zu färben, ist bei 272° zersetzt.

Ist in 60 proz. CH₃OH äußerst wenig löslich und krystallisiert daraus mit 7 Mol. Wasser; auch aus CH₃OH allein kann es krystallisiert erhalten werden. Seine Spaltung erfolgt zweck-

¹⁾ W. Straub u. L. Krehl, Deutsche med. Wochenschr. **45**, 281—283 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 766.

²⁾ Carl Neuberg, Elsa Reinfurth u. Marta Sandberg, Biochem. Zeitschr. **121**, 215—234 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1327.

³⁾ Friedrich Caesar, Dtsch. Archiv f. klin. Med. **134**, 76—91 [1920]; Ausführl. Ref.: Ber. ges. Physiol. **5**, 316; Chem. Centralbl. **1921**, I, 510.

⁴⁾ Alfred Maisel, Münchner med. Wochenschr. **57**, 803 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 425.

⁵⁾ F. Wratschko, Zeitschr. Allg. Österr. Apoth.-Verein **53**, 215 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 802.

⁶⁾ F. Wratschko, Zeitschr. Allg. Österr. Apoth.-Verein **53**, 339—341 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 265.

⁷⁾ A. Windaus u. A. Schneckenburger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 2628 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1401.

⁸⁾ Kraft, Archiv d. Pharmazie **250**, 139 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, I, 1576.

mäßig durch Erhitzen mit 8 Teilen 85proz. Alkohol und 2 Teilen konzentrierter HCl, das Gito-
genin kristallisiert dann beim Erkalten größtenteils direkt aus¹⁾.

Wenig löslich in Wasser, Methylalkohol, Alkohol, unlöslich in Aceton und Äther. —
[α]_D²⁰ = —50,69° (0,1964 g Substanz in 16,269 g Pyridin). — Beim Erhitzen von wenig Sub-
stanz mit konzentrierter Salzsäure tritt zuerst rosarote Färbung auf, nach kurzem Kochen
wird die Flüssigkeit weinrotähnlich gefärbt und gibt geschüttelt einen grüngelben Schaum.

Derivate: Cholesterinadditionsprodukt $C_{49}H_{80}O_{23} + C_{27}H_{46}O$. Nadeln aus Methylalkohol;
wenig löslich.

Stigmasterinadditionsprodukt $C_{49}H_{80}O_{23} + C_{30}H_{50}O$. — Nadeln.

Gitogenin.²⁾



Physikalische und chemische Eigenschaften: Blättchen aus Alkohol oder Benzol. Schmelz-
punkt 271—272°; leicht löslich in Chloroform, heißem Alkohol, wenig löslich in Eisessig und
Äther, unlöslich in Wasser.

Derivate: Diacetylgitogenin $C_{26}H_{40}O_4(CO \cdot CH_3)_2$. — Nadeln aus Petroläther. Schmelz-
punkt 243—244°.

Dipropionylgitogenin $C_{26}H_{40}O_4(CO \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. — Blättchen aus Petroläther oder
Alkohol, Schmelzpunkt 195—196°. — Leicht löslich in Äther und Chloroform, etwas weniger
in Petroläther oder Alkohol.

Dicarbonsäure $C_{26}H_{40}O_6$. — Aus Gitogenin mittels Kilianis Chromsäuremischung.
Blättchen oder Tafeln aus verdünnter Essigsäure, Schmelzpunkt 242—243°. Dimethylester.
Schmelzpunkt 145—146°.

Digalen.

Soll nichts anderes sein als ein Digitalein, das zum größten Teil aus Gitalin besteht;
Mol.-Gewicht 280 soll unrichtig sein³⁾. Die nach Digaleninjektion beobachtete Zunahme der
Leukocyten im Capillarblut beruht nicht auf einer wahren Leukocytose, sondern auf einer
veränderten Verteilung der corpuseulären Elemente zwischen Capillarblut und venösem Blut.
Der entgiftende Einfluß des Digalens bei Typhus und anderen akuten Infektionen ist danach
weniger der Leukocytose zuzuschreiben als einer beschleunigten Elimination der Toxine aus
dem Kreislauf⁴⁾. Wirkt ähnlich nach intravenöser Eingabe bei Kaninchen wie Gitalin, ruft
jedoch schon in kleineren Dosen Blutdrucksteigerung hervor, Verminderung der Pulsfrequenz
tritt regelmäßig ein, seine Toxizität liegt höher, 1,8 mg pro kg Kaninchen. Letale Dose ist
etwa die Hälfte von der des Gitalins⁵⁾. — Digalen enthält pro cem 48,7 F.-D., welche den
unveränderten wasserlöslichen Aktivglucosiden (Gitalin) zuzuschreiben sind.

Verschiedene Digitalispräparate.

Im Digipurat ist der alkoholbeständige Anteil des Gitalins enthalten. Unverändertes
Gitalin ist nicht vorhanden. 1 cem der Lösung entspricht 177 F.-D. Digipan hat völlig analoge
Zusammensetzung als Digalen. Digifolin enthält kein Gitalin. Digitalysatum Burger enthält
pro 1 cem 71 F.-P., die dem kochbeständigen Teil des Gitalins teilweise zuzuschreiben sind.
Unverändertes Gitalin ist darin nicht vorhanden. Digipurat und Digitalysatum enthalten
daher nur wenig Gitalin⁶⁾.

¹⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 701—721 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1148.

²⁾ A. Windaus u. A. Schneckenburger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 2628 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1401.

³⁾ James Burmann, Bull. Soc. Chim. de France [4] **21**, 290—293 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 837.

⁴⁾ Vincenzo Guidiceandrea, Arch. di Farmacol. sperim. **18**, 309—320 [1914]; Chem. Cen-
tralbl. **1915**, I, 489.

⁵⁾ C. G. Santesson u. L. Strindberg, Skand. Arch. f. Physiol. **35**, 51—100 [1917]; Chem.
Centralbl. **1917**, I, 792.

⁶⁾ Ernst Meyer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **81**, 261—289 [1917]; Chem.
Centralbl. **1918**, II, 315.

Das Digitalia genannte, von den Herstellern als Digitoxin soluble angesprochene Präparat wird pharmakologisch geprüft¹⁾.

Von den eingespritzten Mengen Digitotal (Präparat aus Folia Digitalis) wird nur ein geringer Teil, etwa 1% in physiologisch wirksamer Form im Harn von Kaninchen ausgeschieden. Das Auftreten von Zersetzungsprodukten deutet darauf hin, daß die Glucoside im Körper zum größten Teil gespalten, der Zuckergruppe beraubt werden. Schon am ersten Tage nach Beginn der Injektionen fällt die chemische Probe im Harn positiv aus und bleibt so bis 2 oder 3 Tage nach dem Aussetzen der Medikation. In den Faeces der gespritzten Kaninchen ließen sich keine Digitalisbestandteile nachweisen²⁾.

$C_{45}H_{72}O_{24}$ oder $C_{66}H_{90}O_{30}$ ist ein neues Glucosid, aus Digitalinum germanicum dargestellt. Scheidet sich aus 60 proz. CH_3OH oder aus 85 proz. Alkohol, in welchem es auch beim Kochen ein wenig löslich ist, körnig aus, sintert von 220° an und schmilzt bei 225—230°³⁾.

Gentiacaulin.⁴⁾

Zusammensetzung: $C_{47}H_{80}O_{29}$ (?).

Vorkommen: In dem frischen Kraut von Gentiana acaulis L. etwa 1,5%. Die frischen Wurzeln geben etwa doppelt soviel des Glucosids als die beblätterten Stengel. — Die Ausbeuten schwanken mit der Zeit des Einsammelns zwischen 2,47 und 1,53% bzw. 1,25 und 0,92%⁵⁾.

Darstellung: Der alkoholische Extrakt aus der frischen Pflanze gibt beim Eindampfen und Behandeln mit 95 proz. Alkohol das krystallinische Glucosid.

Physiologische Eigenschaften: Mandelemulsin ist ohne Einwirkung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Goldgelbe Nadeln von etwas süßem Geschmack. — Sintert in der Capillare bei 145°, zersetzt sich gegen 155—160°. $[\alpha]_D = -63^\circ 84'$ (0,200 g gelöst in 15 ccm Wasser). Schwer löslich in abs. Alkohol. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Das aus einem Gemisch von 70% Methylalkohol und 30% Wasser umkrystallisierte Gentiacaulin zeigt $[\alpha]_D = -64^\circ 42'$ in etwa 4 proz. wässriger Lösung. — Durch 2 proz. Schwefelsäure wird es bei 100° in Gentiacaulin und ein Gemisch von äquimolekularen Mengen von Glucose und Xylose gespalten⁵⁾.

Die wässrige Lösung wird durch Bleiessig gefällt, durch 1 proz. Ferrichloridlösung grün, durch 10 proz. Ferrichloridlösung schmutziggrau, durch nitrithaltige Salpetersäure orangerot gefärbt. Natronlauge und Ammoniak rufen ein Abblässen der goldgelben Farbe der wässrigen Lösung hervor. — Das feste Gentiacaulin wird durch konzentrierte Schwefelsäure lebhaft gelb, durch nitrithaltige Salpetersäure orangerot gefärbt. — Fehlingsche Lösung wird in der Siedehitze durch 1 g Gentiacaulin gleich stark wie durch 0,2779 g Glucose, reduziert. — Gentiacaulin bildet hellgelbe Nadeln, Schmelzpunkt 173° auf dem Maquenneblock. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, löslich in Äther mit gelber, in Natronlauge mit braungelber, in Ammoniak mit goldgelber Farbe; verhält sich gegen Schwefelsäure und nitrithaltige Salpetersäure wie das Gentiacaulin.

Gentiopikrin (Bd. II, S. 659; Bd. VIII, S. 345).

Vorkommen: Aus den frischen Wurzeln der wildwachsenden Gentiana purpurea in reiner Form isoliert; in der wildwachsenden, vom Kl. St. Bernhard stammenden Pflanze, doppelt soviel wie in der kultivierten⁶⁾.

¹⁾ Aldo Patta, Arch. di Farmacol. speriment. **15**, 268—307 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 525.

²⁾ C. G. Santesson, K. Richard Ekström, Skand. Arch. f. Physiol. **40**, 271—284 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1509.

³⁾ H. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **49**, 701—721; Chem. Centralbl. **1916**, I, 1148.

⁴⁾ Marc Bridel, Journ. de Pharm. de et Chem. [7] **8**, 241 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 1594.

⁵⁾ Marc Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **10**, 329—334 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 613.

⁶⁾ Marc Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **10**, 62—66 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 720.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Über die Haltbarkeit Gentiopikrin enthaltender Präparate siehe Bridel¹⁾.

Helleborin (Bd. II, S. 663; Bd. VIII, S. 347).

Physiologische Eigenschaften: Alte Helleborinlösungen enthalten diacetyliertes Helleborin, das Abnahme der Zuckungshöhen, Vergrößerung der Extrasystolen und Neigung zum Tetanus hervorruft²⁾.

Loroglossin.³⁾

Vorkommen: Läßt sich nachweisen in 18 Orchideenarten der Gattungen *Aceras*, *Loroglossum*, *Orchis*, *Ophrys*, *Platanthera*, *Limodorum*, *Cephalanthera*, *Epipactis* und *Neottia*⁴⁾. In *Orchis simia* Lam. und in *Ophrys aranifera* Huds.⁴⁾. Nachweis des Loroglossins in *Cephalanthera grandiflora* Babingt., *Ophrys apifera* Huds. und *Orchis bifolia* L.⁵⁾. Gegenwart des Loroglossins in mehreren Arten von einheimischen Orchideen⁶⁾.

Darstellung: Als Ausgangsmaterial dienen die oberirdischen Teile von *Loroglossum* (*Himantoglossum*) *hircinum*. Die biochemische Methode zeigte in dieser Pflanze die Gegenwart von Rohrzucker, einem linksdrehenden, durch Emulsin spaltbaren Glucosid und einen rechtsdrehenden, durch die Fermente nicht angreifbaren Bestandteil. Der Rückstand des alkoholischen Auszuges aus 15 kg Rohstoff wird mit 4 Raumteilen 95proz. Alkohol versetzt, die Flüssigkeit nach einigen Tagen abgossen, durch Destillation auf 945 g konzentriert, in der Wärme mit Aceton erschöpft, dann in 2 l Alkohol von 95° gelöst. — Nach 6 Wochen wird die Mutterlauge von den ausgeschiedenen Krystallen abgossen und die Rohkrystallisation getrocknet. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und zur Zerstörung von noch vorhandenem Zucker mit Hefe behandelt, dann wieder zur Trockene gebracht und mit absolutem Alkohol ausgekocht. Aus dieser Lösung scheidet sich nach Zusatz von 2 Raumteilen abs. Äthers das Glucosid. Die Reinigung geschieht durch Umlösen aus einer Mischung aus 2 Raumteilen wasserfreien Aceton und 1 Raumteil 95proz. Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Es bildet lange farblose Nadeln, schmeckt stark bitter, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Essigäther und Aceton. — Sintert bei 130° und schmilzt bei 137° (korr.). Das Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D^{20} = -42,97^\circ$ (0,7562 g in 25 cem Wasser). — Reduziert nicht Fehlingsche Lösung, wird durch verdünnte Schwefelsäure und durch Emulsin gespalten.

Phytosterolin (Phytosterol-d-glucosid).⁷⁾

Aus dem Äther bzw. Chloroformauszug der Samen des Jambulbaumes (*Syzygium Jambolana*, Myrtaceae) ist ein Phytosterolin, $C_{33}H_{56}O_6$, erhalten. Aus verdünntem Pyridin, Schmelzpunkt 275—285°. Durch Hydrolyse wird Phytosterol und Glucose gebildet. Darnach kommt ihm die Zusammensetzung als Phytosterol-d-glucosid zu.

Scabiosin.⁸⁾

Vorkommen: In der Wurzel der *Scabiosa Succisa*.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin gespalten.

¹⁾ Marc Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **22**, 411—418 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 427.

²⁾ E. Frey, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **22**, 54 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 242.

³⁾ Em. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **168**, 701—703 [1919]; Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **20**, 81—85 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 101.

⁴⁾ P. Delauney, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **171**, 435 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 801.

⁵⁾ P. Delauney, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **172**, 471—473; Chem. Centralbl. **1921**, I, 839.

⁶⁾ P. Delauney, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **23**, 265—272; Chem. Centralbl. **1921**, I, 1022, 839.

⁷⁾ Merrill C. Hart u. Frederick W. Heyl, Journ. of Amer. Chem. Soc. **28**, 2805—2813 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 779.

⁸⁾ Em. Bourquelot u. M. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **170**, 486 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 740.

Physikalische und chemische Eigenschaften: $[\alpha]_D^{20} = 106,52^\circ$. Wird durch Schwefelsäure in Glucose und ein gelbrotes in Wasser unlösliches Produkt gespalten.

Verbenalin (Bd. II, S. 681).¹⁾

Physiologische Eigenschaften: Bei Fröschen verursacht Schleimabsonderung, Krämpfe, endlich vollständige Lähmung. Beschleunigt die Blutgerinnung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert in farblosen nadelförmigen Prismen. Schmelzpunkt 178° . Löslich in Wasser, die Lösung reagiert neutral, schmeckt bitter, reduziert Fehlingsche Lösung nur in der Wärme.

II. Rhamnoside, Rhodeoside usw.

Hesperidin (Bd. II, S. 683).²⁾

Vorkommen: In dem Kraut von *Hyssopus officinalis*³⁾. — Die 3 cm langen Laubblätter enthalten 5,2%, die 2 cm langen Blätter enthalten 5,8%, die voll entwickelten Keimblätter 6,9% Hesperidin²⁾.

Darstellung: Aus dem lufttrockenen Kraut von *Hyssopus officinalis*³⁾. Das zuvor mit Ätheralkohol, Äther und Chloroform erschöpfte Pulver wird mit 2 proz. wässriger alkoholischer Natronlauge kalt ausgezogen und das Rohhesperidin zum Schluß in der Weise gereinigt, daß letzteres in einem Gemisch aus 3 Teilen Alkohol und 7 Teilen Wasser unter Zusatz der zur Lösung erforderlichen Menge Natronlauge gelöst und die Lösung durch Einleiten von Kohlensäure gefällt wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Leicht löslich in Pyridin, langsam löslich in siedendem Eisessig und Anilin, unlöslich in Äther, Chloroform und Ätheralkohol, nur spurenweise löslich in Wasser und Alkohol. — Leicht löslich mit gelber Farbe in verdünnten Alkalien, löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Braunrot übergeht.

Ouabain (g-Strophanthin) (Bd. II, S. 685; Bd. VIII, S. 350).

Nachweis: Zur Identifizierung des Ouabains und des Strophanthins kommen außer Krystallform und Löslichkeit folgende Reaktionen in Betracht: Strophanthin schmeckt sehr bitter und gibt mit konzentrierter HCl + Resorcin langsam in der Kälte, rasch auf dem Wasserbade eine rote Färbung. Seine Lösung liefert beim Schütteln einen beständigen Schaum. Ouabain gibt diese Reaktionen nicht³⁾.

Physiologische Eigenschaften: Tödliche Gabe bei Ratte bei schneller Einflößung von 1 Teil in 200 Teilen normaler Salzlösung etwa 12 mg pro kg. Aus dem Blut verschwindet nach wenigen Minuten, wird in der Leber fixiert, etwas auch in der Niere; übergeht in die Zellen, in die Gallengänge und von da in das Duodenum. Wechselnder Anteil im Dickdarm zerstört; selbst von kleinen Mengen kann ein Teil noch im Kote auftreten. Bei Unterbindung des Gallenganges wird in das Blut zurück absorbiert, zur Niere transportiert und quantitativ im Harn ausgeschieden. — Bei Katze und Hund verschwinden auch massive intravenöse Gaben in 2—3 Minuten zur Hälfte aus dem Blute. Die Leber beteiligt sich an der schnellen Entfernung nicht, kleine Mengen werden wahrscheinlich durch die Niere ausgeschieden. Im willkürlichen Muskel oder im Gehirn wird nicht fixiert. Das Gift wird entweder in der normalen Leber schnell zer setzt oder in den Geweben des Körpers weithin verteilt⁴⁾.

¹⁾ Arnold Holste, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **19**: 483—493 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 911.

²⁾ O. Tunnmann, Pharm. Centralhalle **56**, 135—141 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 1323.

³⁾ A. Richaud, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **24**, 161—166 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1056.

⁴⁾ Robert A. Hatcher u. Cary Eggleston, Journal of pharmacol. a. exp. therapeut. **12**, 405—496 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 237.

Steigert den Speichelfluß. Zuweilen auch Tränenfluß und Ausfluß von Nasensekret. Die Erscheinung ist unabhängig von der Beeinflussung des Nervensystems und scheint mit dem Stadium der Blutdrucksteigerung zusammenzufallen¹⁾.

Versuche an weißen Mäusen haben ergeben, daß g-Strophanthin weniger toxisch ist als k-Strophanthin. — 0,003 mg pro 1 g Maus werden noch vertragen, 0,005 mg töten in 4—5 Minuten. Dem Wirkungsgrad einer F.-H.-D. (Froschherzdosis = jener Grad der Giftwirkung, welche das mit 0,5 ccm Nährlösung arbeitende Temporärerherz innerhalb 2 Stunden zum Stillstand bringt), entspricht die Wirkung $\frac{1}{1400}$ mg g-Strophanthin. Einer Maus von etwa 20 g können 200 F.-H.-D. g-Strophanthin ohne sofortigen Tod injiziert werden²⁾.

Aus Versuchen an Sommerfröschen ist zu schließen, daß innerhalb gewisser Grenzen der zugeführten Giftmenge eine Entgiftung der Digitalissubstanzen stattfindet; doch wird g-Strophanthin kaum merklich entgiftet, im Zusammenhange mit seiner schwierigen Resorbierbarkeit³⁾.

Die Resorption von g-Strophanthin aus den Lymphsäcken des Frosches beansprucht 30—45 Minuten, geht viel schneller vor sich als die des Digitoxins oder des alkoholischen Rohextraktes⁴⁾.

Die mit g-Strophanthin vergifteten Froschherzen erholen sich durch die Auswaschung auch bei fortdauernder rhythmischer Reizung der Herzen, hingegen nach der Vergiftung mit Digitalisglucosiden (Digitoxin, Agadin) nur während einer Ruhepause. Das Strophanthin ist leichter auswaschbar als die Digitalisglucoside⁵⁾.

Die Giftwirkung des g-Strophanthins wurde mit der „Ganzfroschmethode“ und am isolierten Herzen untersucht. Differenz beider Methoden bei g-Strophanthin 2,3 Minuten zugunsten des isolierten Herzens⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wird eine kleine Menge mit etwa 90 proz. H_2SO_4 befeuchtet, so löst sich nach längerer Zeit zu einer farblosen Flüssigkeit auf. Mit konzentrierter H_2SO_4 bleibt in der Kälte unverändert. In der Hitze färbt es H_2SO_4 grün. Wird nach dem erstmaligen Erscheinen der Grünfärbung nicht weiter erhitzt, so zeigt das Gratusstrophanthin keine Veränderung. — Ist in Gegenwart von $K_2Cr_2O_7$ in heißem Wasser leicht löslich; beim Erkalten scheidet die Lösung ginsterstrauchähnliche verzweigte Krystalle ab. — Verreibt man mit Natriummetavanadat und Wasser und läßt die Masse eintrocknen, so erhält man gelbliche Rückstände; konzentrierte H_2SO_4 färbt den Rückstand in der Kälte zuerst braun, dann grün. — Rührt man es mit etwas Diphenylamin und Wasser an, erwärmt, bis sich ölige Kugeln bilden, läßt erkalten und gibt konzentrierte H_2SO_4 hinzu, so entsteht nach wenigen Augenblicken eine tiefblaue, nicht beständige Färbung. Schließlich erhält man eine chromgrüne trübe Lösung, in der sich nadelförmige Krystalle ausscheiden. — Löst man es in Chloralhydrat und wenig Wasser, dampft die Lösung zur Trockene und gibt konzentrierte H_2SO_4 hinzu, so erhält man bei gelindem Erwärmen eine nicht sehr beständige braunrote Färbung. — Mischt man es mit α -Naphthol und etwas Wasser, trocknet die Masse ein und befeuchtet sie mit 25 proz. HNO_3 , so bleibt die Mischung unverändert. — Die Mischung mit β -Naphthol wird durch HNO_3 bereits in der Kälte schön rotbraun gefärbt. — Die Mischung mit wenig α -Nitroso- β -naphthol löst sich in kalter 25 proz. HNO_3 farblos auf; auf Zusatz von konzentrierter H_2SO_4 ändert sich die Lösung nicht⁷⁾.

Strophanthin (Bd. II, S. 688; Bd. VIII, S. 352).

Darstellung: Die Samen von Strophanthus Kombé⁸⁾ mit 93,15% Trockensubstanz werden nach dem Trocknen bei 40—50° mit Petroläther vom Siedepunkt 50—70° extrahiert. Das

¹⁾ A. Richaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **169**, 1114—1116 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 303.

²⁾ R. Gottlieb, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **82**, 1—29 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 968.

³⁾ R. Gottlieb, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **83**, 117—155 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1058.

⁴⁾ A. Paranjpe, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **85**, 109—122 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 272.

⁵⁾ B. von Issekutz, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **20**, 445—459 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 303.

⁶⁾ A. Holste, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **22**, 1 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 233.

⁷⁾ C. Reichard, Pharm. Centralhalle **56**, 159—163 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 491.

⁸⁾ Karam Samaan, Pharm. Journ. **49**, 66—67 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, IV, 947.

erhaltene Produkt ist ein 31,55% physiologisch wirksames Öl, das beim Schütteln mit Wasser eine gelblichweiße, harzartige, in Äther, Petroläther, Alkohol und Chloroform lösliche Substanz absetzt. Außer Strophanthin konnte kein physiologisch wirksamer Bestandteil in den fettfreien Samen festgestellt werden. Zur Extraktion des Glucosids eignet sich am besten Wasser und Methylalkohol, während vermutlich infolge Koagulation der Eiweißstoffe die Extraktion mittels Alkohol und Amylalkohol unvollständig bleibt. Für die Herstellung von Tinkturen eignet sich 65 proz. Alkohol.

Nachweis und Bestimmung: Zur Identifizierung des Ouabains und des Strophanthins kommen außer Krystallform und Löslichkeit folgende Reaktionen in Betracht. Strophanthin schmeckt sehr bitter und gibt mit konzentrierter HCl + Resorcin langsam in der Kälte, rasch auf dem Wasserbade eine rote Färbung. Seine Lösung liefert beim Schütteln einen beständigen Schaum. Ouabain gibt diese Reaktionen nicht¹⁾.

Nachweis im Magendarminhalt²⁾. Der Darminhalt wird bei schwach alkalischer Reaktion 2 Stunden mit heißem Alkohol extrahiert, nach dem Erkalten filtriert, der Alkohol verdampft, mit heißem Wasser aufgenommen, nach dem Erkalten filtriert, mit Ammonsulfat gesättigt, mit Chloroform extrahiert, das Chloroform verdampft, mit heißem Wasser aufgenommen, filtriert und der biologischen (Froschherz) und chemischen (Schwefelsäurereaktion) Prüfung unterworfen. — Dem Chloroform wird vorteilhaft 10% Alkohol zugegeben.

Zum Nachweis des Strophanthidins wird analog verfahren, doch ist hier der Ammonsulfatzusatz bei der Chloroformextraktion nicht nötig. Um eine sichere biologische Reaktion für den Mageninhalt zu bekommen, genügt die Eingabe von 8 mg. g-Strophanthin per os, vom amorphen k-Strophanthin sind jedoch 60 mg erforderlich³⁾.

Ungeeignet für die Bestimmung des Strophanthins in Samen Strophanthi und Tinctura Strophanthi sind die Methoden von Fraser, Fromme 1897, Fromme 1900, W. K. Thoms, Mann, Dohme, Dowzard und Barklay. — In Betracht kommende Methoden: Für Samen Strophanthi diejenige von Modeen und die Modifikation derselben, für Samen und Tinctura Strophanthi diejenigen von Fromme 1905, Fromme 1910 und Haycock. Die zuverlässigste ist die von Fromme 1910⁴⁾.

In der Tinktur und den Samen wird Strophanthin nach folgender Methode bestimmt. Der Rückstand einer in Pt-Schale eingedampften 25 ccm Tinkturmenge wird mit heißem Wasser aufgenommen (15 ccm), dazu gibt man 3 Tropfen Bleiessig; der Niederschlag wird filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Das 50–60 ccm betragende Filtrat wird nach Zusatz von 10 Tropfen 25 proz. Salzsäure 2 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, dann dampft man es in einer Pt-Schale mit viel Sand und Tierkohle ein, und der Rückstand wird dann an der Saugpumpe mit Chloroform gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms wird der aus Strophanthin bestehende Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen. 1 Teil Strophanthidin = 2,187 Teile Strophanthin. — Die Samen werden grob gepulvert, 1 Teil mit Petroläther entfettet, dann mit 10 Teilen 70 proz. Methylalkohol gekocht und der Auszug wie oben verarbeitet⁵⁾.

Physiologische Eigenschaften: Chemischer Bau und pharmakologische Wirksamkeit verglichen mit anderen Digitaliskörpern⁶⁾. Ein Fall von Vergiftung durch Tinctura Strophanthi⁶⁾. Nach Hartz⁷⁾ hat sich Strophanthus mit Digitalis bei der Grippepneumonie sehr gut bewährt. Über erfolgreiche Behandlung schwerer Grippepneumonien mit g-Strophanthin siehe bei Uffenheimer⁸⁾.

1) A. Richaud, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **24**, 161–166 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 1056.

2) Fritz Johannessohn, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. **78**, 92–98 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 267.

3) J. B. Lampert u. A. Müller, Archiv d. Pharmazie **251**, 609–632 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1120.

4) Bodinus, Apoth.-Ztg. **34**, 72 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 624.

5) Walther Straub, Biochem. Zeitschr. **75**, 132–144 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 272.

6) Jacques Neumann, Münchner med. Wochenschr. **63**, 1292–1293 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 755.

7) Ad. Hartz, Dtsch. med. Wochenschr. **44**, 1384–1385 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 207. — Wilhelm Düll, Münchner med. Wochenschr. **68**, 177 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 1024.

8) Albert Uffenheimer, Münchner med. Wochenschr. **67**, 597 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 159.

Gegen die infolge des Ödems auftretenden Kreislaufstörungen bei intravenöser und intramuskulärer Anwendung ist Strophanthus zu empfehlen¹⁾.

Die Strophanthinwirkung besteht in einer Empfindlichmachung des Herzens für Calcium. Die Gegenwart von Calcium im Herzen ist von ausschlaggebender Bedeutung für das Zustandekommen der Wirkung, deren Erscheinungen denen einer gesteigerter Ca-Wirkung entsprechen. Wie die Ca- wird auch die Strophanthinwirkung durch K antagonistisch beeinflusst²⁾.

Die Strophanthinwirkungen sind als Calciumwirkung aufzufassen. Im Stadium vorgedrückter Digitaliswirkung führt die Steigerung des Calciumgehaltes der Ringerlösung zu einer Contractur. Analog wirkt K-Steigerung auch ohne Anwendung von Digitalis bei Gegenwart hoher K-Konzentrationen contracturierend. Diese Contracturwirkung äußert sich am besten bei entleertem Herzen, die Calciumcontractur wird dagegen hierdurch gehemmt³⁾.

Die Bewegungen, die bei Eintauchen in von Calcium freie Ringerlösung vermindert oder aufgehalten wurden, stellen sich bei Zusatz von Strophanthus wieder ein; kurze Einwirkung von Strophanthus steigert die Reaktionsfähigkeit des Muskels gegen Calcium⁴⁾.

Untersucht wurde, ob die Intensität der Herzfunktion von Einfluß sei auf die Wirkungsgeschwindigkeit des Strophanthins. Es zeigte sich, daß die Strophanthinwirkung an isolierten Froschherzen um so rascher erfolgt, je schneller das Herz schlägt. Am ruhenden Herzen ist die Strophanthinwirkung stark herabgesetzt. Temperaturerhöhung beschleunigt den Eintritt des systolischen Stillstandes. Vorgänge, welche die Oxydationsgeschwindigkeit herabsetzen, verändern die Wirkungsgeschwindigkeit des Strophanthins, doch ist es nicht wahrscheinlich, daß die Oxydationsgeschwindigkeit die Giftwirkung direkt beeinflusst⁵⁾.

Die Wirkung des Strophanthins auf die Oxydationen des Froschherzens findet in keinem Stadium im Sinne der Steigerung, sondern, wenn überhaupt, im Sinne der Hemmung statt. Die Abnahmen der Oxydationen lassen sich als indirekte, durch die Abnahme der mechanischen Funktionen bedingte erklären. Eine direkte Vergiftung der oxydativen Prozesse liegt nicht vor⁶⁾.

Eine 1proz Lösung von Strophanthin läßt die Weite der Portalgefäßcapillaren der Froschleber unbeeinflusst⁷⁾.

Strophanthin wirkt vasocontractorisch auf den Kreislauf des Splanchnicusgebietes des Frosches⁸⁾.

Die zuweilen als Tonuserhöhung bezeichnete besonders langsame Zusammenziehung, die beim tief strophanthinisierten Herzen den deutlichen aktiven Zusammenziehungen vorangeht, hat nichts mit physiologischer Betätigung im Muskel zu tun, da sie mit keinem Widerstandszustand verbunden ist. Sie ist vielmehr als Zunahme der Elastizität zu deuten⁹⁾.

Die mit 1 cem Blutsalzlösung weiterschlagende ausgeschnittene Herzkammer des Frosches stirbt bei Zugabe von 0,0025 mg k-Strophanthin ab, kann aber wieder belebt werden, wenn auf der Höhe der Giftwirkung die vergiftende Füllflüssigkeit entfernt und mit giftfreier Blutsalzlösung ausgewaschen wird. Bezüglich des Grades der Reversibilität der Reaktion Herzkammermuskelfelle: Digitalisglucosid ergab sich, daß ein mit Strophanthin bis zur Endwirkung vergiftetes Herz mit 1 cem giftfreier Blutsalzlösung sich eben dann noch wieder erholt, wenn die Vergiftung mit nicht mehr als höchstens 1 cem einer Lösung 1 : 150 000 bewerkstelligt wurde, und daß aus dieser Lösung höchstens 0,0000001 g Gift in die Herzmuskelfellen eingeht. — Der Wert 0,0000001 g ist auch die obere Grenze für die Giftaufnahme des Herzens gleicher

¹⁾ E. Laqueur u. R. Magnus, Zeitschr. f. d. ges. experim. Med. **13**, 200 [1921]; Ref.: Ber. ges. Physiol. **7**, 126 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 133.

²⁾ O. Loewi, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **82**, 131—158 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 966.

³⁾ O. Loewi, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **83**, 366—380 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 1055.

⁴⁾ Fred Ransom, Journal of pharmacol. a. exp. therapeut. **15**, 181 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 260.

⁵⁾ Viktor Weizsäcker, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **72**, 282—294 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 797.

⁶⁾ Gertrud Gottschalk, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **75**, 33—42 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 689.

⁷⁾ Suketaka Morita, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **78**, 232 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 798.

⁸⁾ A. Fröhlich u. S. Morita, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **78**, 277—316 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 799.

⁹⁾ John Tait u. Harold Pringle, Journ. of Pharmacol. a. exp. therapeut. **8**, 339—346 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 749.

Größe auf dem Wege der Resorption nach Injektion in den Lymphsack. Die absolute untere Grenze der Strophanthinwirkung bei Injektion in den Lymphsack liegt bei etwa 0,0000006 g pro g Frosch, d. h. es sind für den Frosch von 50 g 0,00003 g Strophanthin nötig, um 0,0000001 g ins Herz zu bringen. Die Effektivmenge Strophanthin, welche die Herzkammer im Momente der Endreaktion enthält, ist für alle Dosen beliebiger Größe die gleiche. Die Gabengröße ist nur Geschwindigkeitsfaktor ¹⁾).

Über die Wirkung des Camphers auf das strophanthinvergiftete Froschherz ²⁾.

Strophanthin in therapeutischen Dosen verbessert die Leitung zwischen Vorhof und Kammer, in toxischen tritt Arrhythmie eher bei beschädigtem His'schen Bündel auf als am intakten Herzen. — Die völlige Dissoziation ist nicht allein eine Folge von Leitungsstörungen, sondern auch abnorm zahlreicher Kammerreize ³⁾.

Über die Strophanthincontractur der getrennten Kammerhälften des Kaltblüterherzens ⁴⁾.

Untersuchungen über die Verschiedenheit der Strophanthinwirkung auf die linke und rechte Hälfte des Esulentenventrikels ⁵⁾. Für die Herzbehandlung bei Aphthenseuche hat sich „Gratusstrophanthin“ Thoms (Chem. Fabrik Güstrow) bewährt ⁶⁾.

Beim Kaninchen beträgt die letale Dosis bei intravenöser Eingabe von g-Strophanthin 0,16 mg pro kg, für k-Strophanthin amorph 0,24 mg pro kg, für k-Strophanthin kryst. 0,16 mg, bei oraler Darreichung von g-Strophanthin 8 mg pro kg, für k-Strophanthin amorph 30 mg, für k-Strophanthin kryst. 20 mg. Diese beträchtlichen Differenzen erklärte Holste ⁷⁾ als Folge einer fermentativen Spaltung der Digitalisglucoside durch die Verdauungssäfte. Johannessohn ⁸⁾ untersuchte den Einfluß von Pepsin (30/00) in 1/20 n-salzsaurer Lösung und von aktiviertem Trypsinogen (1 1/2%) in 1 mill. Natriumcarbonatlösung auf 0,5 bzw. 1 mill. Lösungen von g-Strophanthin, k-Strophanthin amorph und krystallisiert. — Es zeigte sich, daß bei der teilweisen Entgiftung der Strophanthine durch die Verdauungssäfte nicht die Fermente, sondern die durch die Salzsäure und Natriumcarbonat zugeführten Wasserstoff- und Hydroxylionen das wirksame Agens darstellen. — Durch die Hydroxylionen wird nur das krystallisierte k-Strophanthin, durch die Wasserstoffionen das krystallisierte und amorphe sowie die Tinctura Strophanti abgeschwächt. — Krystallisiertes g-Strophanthin ließ in keinem Falle eine Abschwächung erkennen. — Johannessohn glaubt, daß der bei manchen Stauungszuständen fehlende Effekt der bisherigen Strophanthintherapie zum Teil auf den Einfluß saurer Gärungsprodukte zurückzuführen ist, und daß bei der internen Strophanthinmedikation die Verwendung des widerstandsfähigen krystallinischen g-Strophanthins angebracht erscheint ⁹⁾.

Zeigt nach intravenöser Eingabe an Kaninchen, bei prinzipiell gleichartiger Wirkung auf Blutdruck und Herztätigkeit eine bedeutend höhere Giftigkeit als Gitalin oder Digalen; toxische Wirkung bei etwa 0,34 mg pro kg. Letale Dose für Kaninchen 0,063, wenn die letale Gitalingabe als 1 gesetzt wird ⁹⁾.

Intravenöse Strophanthintherapie wird auch bei Kompensationsstörungen geringeren Grades und bei den ersten Zeichen der Herzinsuffizienz empfohlen ¹⁰⁾.

Die intravenöse Strophanthintherapie ist angezeigt bei der akuten, subakuten und chronischen Form der Herzinsuffizienz leichten Grades, eignet sich aber nicht zur Bekämpfung der als Folge akuter Infektionskrankheiten auftretenden Kreislaufschwäche. Der Digitalis-

¹⁾ Walther Straub, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 79—88 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 879.

²⁾ A. Fröhlich u. M. Großmann, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **82**, 177 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 974.

³⁾ A. A. J. van Egmond, Archiv f. d. ges. Physiol. **180**, 149 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 651.

⁴⁾ C. Amsler u. E. P. Pick, Archiv f. d. ges. Physiol. **184**, 64—78 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 305.

⁵⁾ C. Amsler u. E. P. Pick, Centralbl. f. Physiol. **34**, 233 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 561.

⁶⁾ Norbert Hillerbrand, Dtsch. tierärztl. Wochenschr. **29**, 13—15 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 427.

⁷⁾ Holste, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **68**, 323 [1912]; Chem. Centralbl. **1912**, II, 536.

⁸⁾ Fritz Johannessohn, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **78**, 83—91 [1914]; Chem. Centralbl. **1915**, I, 267.

⁹⁾ C. G. Santesson u. L. Strindberg, Skand. Arch. f. Physiol. **35**, 51—100 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 792.

¹⁰⁾ J. Neumayer, Münchner med. Wochenschr. **66**, 716 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 446.

therapie ist sie überlegen. — Die Injektionen sind völlig unschädlich und gefahrlos, auch bei exzessiver Blutdrucksteigerung, selbst bei den Endstadien der chronischen Nephritis¹⁾.

Der Eintritt der Wirkung bei intravenös gegebenem Strophanthin ist je nach der Gabengröße zwischen 20 Minuten und 2 Stunden; in seltenen Fällen hält die Strophanthinwirkung bis zu 5 Tagen, einmal wurden 9 Tage notiert. Die T-Zacke des Elektrogramms wird vom Strophanthin gar nicht oder schwach beeinflusst (im Gegensatz von Digitalis)²⁾.

Am wirksamsten verhielt sich eine aus den Samen des Strophanthus Kombé bereitete Tinktur. Eine 2 Jahre alte Tinktur zeigte bei den aus nicht entfetteten Samen gewonnenen Tinkturen eine geringe Abnahme der Wirksamkeit³⁾.

Ist ein typisches Herztonicum: verminderte Zahl mit gesteigerter Schlagweite des Herzschlages, verbunden mit einer kleinen Erhöhung des Blutdruckes⁴⁾. Seine Wirkung zu derjenigen des sauren amorphen = 3 : 1.

Nach gewissen Verschiedenheiten bei der Einwirkung auf das Kaninchenherz unterscheidet Richaud⁵⁾ unter den verschiedenen Strophanthinpräparaten einen Strophanthin- und einen Ouabaintypus.

Die Resorbierbarkeit der Digitalisglucoside k-Strophanthin, Digitoxin, Gitalin ist am kleinsten bei k-Strophanthin⁶⁾.

Über die kumulative Wirkung der Strophanthine hat Klein Versuche angestellt⁷⁾.

Als zuverlässiger Indicator sowohl einer beginnenden als auch einer entwickelten Strophanthinvergiftung erscheint in den Versuchen der Salivationsreflex. Durch kleine Strophanthingaben kann man bei Katzen eine Gewöhnung an dieses Gift erzielen. — Diese Gewöhnung ist sehr labil und geht leicht in eine Intoxikation über⁸⁾.

Versuche an weißen Mäusen haben ergeben, daß k-Strophanthin mehr toxisch ist als g-Strophanthin. Dosis letalis minima beträgt 0,003 mg pro 1 g Maus, 0,00375 mg sind dagegen in 3—5 Minuten unbedingt tödlich. Dem Wirkungsgrade einer F.-H.-D. (= Froscherzdosis) entspricht die Wirkung $\frac{1}{1300}$ mg k-Strophanthin. Einer Maus von etwa 20 g können 100 F.-H.-D. k-Strophanthin ohne sofortigen Tod injiziert werden⁹⁾.

Steigert, doch in geringerem Grade als Ouabain, den Speichelfluß. Die Erscheinung ist unabhängig von der Beeinflussung des Nervensystems und scheint mit dem Stadium der Blutdrucksteigerung zusammenzufallen¹⁰⁾.

Ratten zeigen eine Resistenz gegen k-Strophanthin. Das Gift verschwindet rasch aus dem Blut. Eine Ablagerung des Strophanthins in den Geweben wurde nicht beobachtet. Wird einer Ratte die Dosis maxima tolerata 0,0000011 g pro g Tier intravenös injiziert, so konnten von dem eingegebenen Strophanthin nur 15% wiedergefunden werden; das übrige wird im Organismus zersetzt. Die Zersetzung erfolgt auch in vitro mit Rattenblut. Entgiftung ist auf eine fermentative Spaltung zurückzuführen, welche über das entsprechende Genin, das Strophanthidin geht. Das in Rattenblut enthaltene glucosidspaltende Ferment wird durch HCN gelähmt. Es muß auch mit einer spezifischen Gewebsimmunität des Rattenherzens gerechnet werden¹¹⁾.

¹⁾ Hans Roderburg, Münchner med. Wochenschr. **67**, 152—155 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I 589.

²⁾ Alfred E. Cohn u. Robert L. Levy, Proc. of the Soc. f. exp. Biol. and Med. **17**, 81—82 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 964.

³⁾ Georg Joachimglu, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **29**, 170—199 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 876.

⁴⁾ D. H. Brauns u. O. E. Closson, Archiv d. Pharmazie **252**, 294—340 [1914]; Chem. Centralblatt **1914**, II, 991.

⁵⁾ A. Richaud, Arch. internat. de pharmaco-dyn. et de therap. **25**, 321 [1920]; Ref.: Ber. ges. Physiol. **7**, 121 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 131.

⁶⁾ Walther Straub, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **80**, 72—76 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 408.

⁷⁾ Karel Klein, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **17**, 127—142 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 795.

⁸⁾ Karel Klein, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **17**, 143—160 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 796.

⁹⁾ R. Gottlieb, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **82**, 1—29 [1917]; Chem. Centralbl. **1919**, II, 968.

¹⁰⁾ A. Richaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **169**, 1114—1116 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 303.

¹¹⁾ Walther Straub, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **84**, 223—233 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 880—881.

Vom Magendarmkanal der Ratte sehr langsam und in geringem Umfange absorbierte Teile des amorphen Strophanthins werden teils im Harn, teils durch die Leber ausgeführt. Weitaus der größte Teil wird im Dickdarm zerstört. Bei intravenöser Injektion weit giftiger als bei subcutaner, infolge langsamerer Bindung und Ausscheidung durch die Leber. Die Nieren scheiden dagegen von einer subcutanen Gabe bis zu 65% aus. Unterbindung des Gallenganges steigert die Aktivität wegen Rückabsorption in das Blut. Zerstörung in der Leber ist nicht mit Sicherheit bewiesen¹⁾.

Über die Wirkung des Strophanthins auf die Erregbarkeit des Vagus von *Emys europaea*²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die im Handel befindlichen Sorten von Strophanthussamen zeigen bedeutende Schwankungen in ihrem Wirkungswert, dies ist noch viel mehr bei den Tinkturen des Handels der Fall. Es sollten nur physiologisch geprüfte Präparate in den Handel gebracht werden³⁾.

Mikroskopische Nadeln oder Blättchen, Schmelzpunkt 158—165° nach dem Trocknen im Vakuum bei 80°: 178—179°; $[\alpha]_D = +31,6^\circ$ (in 94proz. Alkohol, $c = 3-4$), $+31,3^\circ$ (in 99,5proz. Alkohol, $c = 3$), $+28,70$ (in Wasser, $c = 0,8$); reduziert nach dem Kochen mit Mineralsäuren, nicht aber nach dem Kochen mit Essigsäure Fehlingsche Lösung und färbt konz. H_2SO_4 dunkelgrün, die Farbe geht allmählich in Braun über. Mit Bleiacetat oder Bleiessig entsteht kein Niederschlag; mit Tannin eine weiße Fällung. Beim amorphen Strophanthin (Merck) wurde kryoskopisch ein Mol.-Gewicht von 1014 (berechnet 776) gefunden. Das Molekül des krystallinischen Strophanthins enthält keine Pentosen oder Methylpentosen.

Derivate: Als Spaltungsprodukt des krystallinischen (auch des amorphen sauren) Strophanthins erwies sich immer für dasselbe Strophanthidin⁴⁾.

Das krystallinische Kombé-Strophanthin, das wahrscheinlich mit dem Arnaudschen identisch ist, wird durch verdünnte Säuren anscheinend nach der Gleichung



hydrolysiert.

Wird eine kleine Menge mit 90proz. H_2SO_4 befeuchtet, so löst sie sich sofort zu einer farblosen Flüssigkeit auf. Konzentrierte H_2SO_4 färbt es nach einigen Augenblicken in der Kälte intensiv chromgrün. In der Hitze färbt H_2SO_4 grün. — Wird nach dem erstmaligen Erscheinen der Grünfärbung nicht weiter erhitzt, so geht es in eine taubengraublaue amorphe Ausscheidung über. — Wird mit Natriummetavanadat und Wasser verrieben und eingetrocknet, so erhält man einen gelblichen Rückstand, der in verdünnter H_2SO_4 sich farblos auflöst. — Löst man in Chloralhydrat und wenig Wasser, dampft die Lösung zur Trockene und gibt konzentrierte H_2SO_4 hinzu, so erhält man bei gelindem Erwärmen eine grüne Färbung, die in der Wärme in Violettblau übergeht. — Mischt man mit α -Naphthol und etwas Wasser, trocknet die Masse ein und befeuchtet sie mit 25proz. HNO_3 , so gibt die Mischung eine dunkelgrauschwarze Färbung. Eine Mischung mit β -Naphthol wird durch HNO_3 bereits in der Kälte schön rotbraun gefärbt. — Eine Mischung mit wenig α -Nitroso- β -naphthol löst sich in kalter 25proz. HNO_3 farblos auf; auf Zusatz von konzentrierter H_2SO_4 erhält man eine himbeerrote Färbung⁵⁾.

Über die Wirkung von Strophanthin auf Kolloide⁶⁾.

Saures, amorphes Strophanthin.⁷⁾

Mol.-Gewicht: 1014 (berechnet 776).

Zusammensetzung: $C_{40}H_{58}O_{16} + 3 H_2O$? oder Gemisch einer einbasischen, mit einer zweibasischen Säure und dem krystallinischen Produkt.

Darstellung: Aus dem krystallinischen Produkt durch Einwirkung von heißem Wasser erhalten.

¹⁾ Robert A. Hatcher u. Cary Eggleston, Journal pharmacol. a. exp. therapeut. **12**, 405—496 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 237.

²⁾ F. Pentimalli, Zeitschr. f. d. ges. experim. Med. **11**, 10—15 [1920]; Ausführl. Ref.: Ber. ges. Physiol. **3**, 577—578; Chem. Centralbl. **1921**, I, 158.

³⁾ Edmund Weis, Pharm. Post **47**, 339—342, 351—354, 356—365 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 439.

⁴⁾ D. H. Brauns u. O. E. Closson, Archiv d. Pharmazie **252**, 294—340 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 991.

⁵⁾ C. Reichard, Pharm. Centralhalle **56**, 159—163 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, I, 491.

⁶⁾ Georg Pietrkowski, Biochem. Zeitschr. **98**, 92—104 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 22.

⁷⁾ D. H. Brauns u. O. E. Closson, Archiv d. Pharmazie **252**, 294—340 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 991.

Physiologische Eigenschaften: Ein typisches Herztonikum: verminderte Zahl und gesteigerte Schlagweite des Herzschlages, verbunden mit kleiner Erhöhung des Blutdruckes als Wirkung. Seine Wirkung zu der des krystallinischen Strophanthins ist 1 : 3.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Erweicht bei etwa 100° und schmilzt bei 165—170°; nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° erweicht es bei 160° und schmilzt bei etwa 180°. $[\alpha]_D$ der lufttrockenen Substanz = + 20,6° (in Wasser $c = 1,6$).

Reduziert Fehlingsche Lösung im Gegensatz zu dem krystallinischen Produkt (kalt bereitete wässrige Lösung) langsam beim Kochen, gibt mit Tannin einen weißen Niederschlag, dagegen mit Bleiacetat und Bleiessig keine Fällung. Konz. H_2SO_4 erzeugt eine grünlichbraune, allmählich in Braun übergehende Färbung. Enthält ebenfalls keine Pentose und Methylpentose.

Derivate: Das Spaltungsprodukt ist dasselbe wie beim krystallinischen Strophanthin: Strophanthidin.

Strophanthidin (Bd. VIII, S. 353).

Zusammensetzung: $C_{27}H_{38}O_7 + H_2O$.

Darstellung: Aus krystallinischem und saurem amorphen Strophanthin durch Spaltung. Wasserfrei erhalten durch Erhitzen im Vakuum auf 110—115°.

Physiologische Eigenschaften: Chemischer Bau und pharmakologische Wirksamkeit verglichen mit anderen Digitaliskörpern¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sintert bei 120°, schmilzt bei etwa 180° in wasserfreiem Zustande bei 169—170°, schäumt bei 180°, wird beim Erkalten wieder fest und schmilzt dann bei 232°, $[\alpha]_D$ der lufttrockenen Substanz = + 44,26° (in Methylalkohol, $c = 4$). — Aus dem Hispidussamen gewonnenes amorphes Strophanthin gibt mit dem Kombéprodukt ganz identisches Strophanthidin²⁾.

Baptisin (Bd. II, S. 691).

Darstellung: Zur Extraktion des Baptisins aus der Wurzel eignet sich Pyridin besser als verdünnter Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das durch nochmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigte Glucosid bildet ein weißes Krystallmehl vom Schmelzpunkt 244°. — Ist leicht löslich in warmem Anilin, Pyridin, Amylalkohol, löslich in kalter Kalilauge, sehr leicht löslich in kalter alkoholischer Natronlauge mit ganz schwach gelblicher Farbe, unlöslich in Essigäther und Terpentinöl, langsam löslich in Chloralhydratlösung und Eisessig. — Der mikrochemische Nachweis geschieht durch Farbenreaktionen, ausgeführt an Schnitten, durch Abscheidung von Baptisinkrystallen an Deckglasrande und durch Mikrosublimation. — Als Farbenreaktionen an Schnitten kommen folgende in Betracht. In Vanadinschwefelsäure tritt zuerst am Rande der Schnitte eine violette Färbung auf, die vorübergehend schwach blau wird. Cerschwefelsäure färbt rotviolett, ebenso Wolframschwefelsäure. — Zur Abscheidung von Baptisinkrystallen aus Schnitten eignen sich verdünnter Alkohol und Eisessig. — Aus letzterem erhält man hellgelbe, bis 50 μ große Sphärite, aus ersterem Drusen mit kleinem zentralen Hohlraum, die im polarisierten Licht lebhaft in allen Farben aufleuchten und in Wasser unlöslich sind. Baptisin sublimiert zum größten Teil unzersetzt. Man erhitzt 3—5 mg scharf getrocknetes Wurzelpulver und fängt die Dämpfe auf, sobald sich das Pulver zu bräunen beginnt. Die ersten Sublimate führen nur farblose oder schwach gelbliche, kräftig polarisierende Nadeln (Drusen) von Baptisin, die folgenden Sublimate weiße, in allen Farben polarisierende Prismen oder prismatische Zerrformen von Baptigenin. — Die letzten Sublimate, ebenfalls wahrscheinlich aus Baptigenin bestehend, sind zu außerordentlich großen, nicht selten gebräunten Gebilden zusammengewachsen³⁾.

Vanadinschwefelsäure färbt rot, nach einigen Minuten violett, nach 15 Minuten braunblau. Bringt man auf ein Sublimat einen Tropfen Schwefelsäure und zu der gelben Lösung einige Splitterchen Wolframsäure, so entsteht an jedem Splitterchen eine kräftige Violett-

¹⁾ Walther Straub, Biochem. Zeitschr. **75**, 132—144 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 272.

²⁾ D. H. Brauns u. O. E. Closson, Archiv d. Pharmazie **252**, 294—340 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 991.

³⁾ O. Tunmann, Apoth.-Ztg. **30**, 272—274 [1915].

färbung. — Bringt man auf das Sublimat unter Deckglas etwas Jodsäurelösung, saugt nach einigen Minuten trocken, wäscht mit Wasser nach und bringt jetzt erst Schwefelsäure hinzu, so werden die Krystalle rötlich, allmählich dunkelviolet bis schwarz und lösen sich, während die Schwefelsäure an den Rändern blaugrau wird¹⁾.

Hederin (Bd. II, S. 695).

Hederin gehört zu den Saponinen²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gibt bei der Hydrolyse Hederagenin, Arabinose und Methylpentose (Rhamnose) gemäß der Gleichung³⁾:



Convolvulin (Bd. II, S. 696).

Physiologische Eigenschaften: Im Reagensglas neutral gelöst wirkt hämolytisch; nach subcutaner und intravenöser Einspritzung tritt aber kein Blut im Harn auf, auch fehlt dann jede Abführwirkung. Überschüssiges Alkali hebt die hämolytische und wahrscheinlich auch die Abführwirkung auf; daher ist die hämolytische Wirksamkeit ein Wertmesser für Handelspräparate. Nach Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren bleibt die Abführwirkung bestehen; die entstehenden Stoffe sind Anfangssapogenine des Convolvulins. — Convolvulin zeigt viele Analogien mit den Saponinen und mit Agaricin⁴⁾.

Convallarin (Bd. II, S. 697, 698; Bd. VIII, S. 353).

Physiologische Eigenschaften: Convallarin besitzt in hohem Maße typische Saponinwirkung auf Blut⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Versuche von Lindner⁶⁾, das Convallarin (Merek) in krystallisierter Form zu gewinnen, sind fehlgeschlagen. Man kann es auch nicht durch Fällung aus der alkoholischen Lösung mit Wasser und Äther reinigen. Die Verbindung ist stark hygroskopisch und bildet wahrscheinlich ein schwer zersetzbares Hydrat. — Die Spaltung in Convallaretin und Zucker kann mit 2—10 proz. Schwefelsäure bei 100° vorgenommen werden. — Eine glatte Spaltung ist bei größeren Mengen nicht zu erzielen. — Das Convallaretin ist wenig löslich in Wasser, demnach kann es nach der Hydrolyse durch Filtration entfernt werden. Die Mutterlauge enthält geringe Mengen einer Säure, wahrscheinlich Lävulinsäure. Die Untersuchung des Zuckers ist noch nicht gelungen, vermutlich liegt Glucose vor⁶⁾.

Convallaretin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nach der Hydrolyse des Convallarins erhaltene, in Wasser unlösliche Masse ist nicht ganz löslich in Äther. Im unlöslichen Teil liegt wahrscheinlich ein Umwandlungsprodukt des Convallaretins vor. Aus der ätherischen (oder alkoholischen) Lösung krystallisiert das Convallaretin in scharf abgegrenzten mikroskopischen Wetzsteinformen⁶⁾. — Bräunt sich bei 75—80°, schmilzt nicht bei 255°. — Es liegt ein Hydrat der Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_4$ vor. — Methoxyl-, Ketongruppen und Doppelbindungen enthält das Convallaretinmolekül nicht. Es enthält zwei alkoholische Hydroxylgruppen. Das Diacetylderivat (amorph) ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigäther und Benzol; weniger löslich in Petroläther. Das Convallaretin ist unlöslich in wässrigen Laugen. Die Einwirkung von alkoholischer Lauge auf das Convallaretin ließe auf das Vorhandensein einer Estergruppe ($-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$) schließen. Beim Behandeln der Verbindung mit alkoholischer Lauge und bei darauffolgendem Verdünnen mit Wasser bildet sich ein Niederschlag, dieser ist um so geringer, je länger und je höher erwärmt wurde.

¹⁾ O. Tunmann, Apoth.-Ztg. **30**, 272—274 [1915].

²⁾ A. W. van der Haar, Archiv d. Pharmazie **251**, 632 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1091.

³⁾ A. W. van der Haar, Pharm. Weekbl. **50**, 1350 [1913]; Archiv d. Pharmazie **251**, 632 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 335.

⁴⁾ G. Heinrich, Biochem. Zeitschr. **88**, 13—34 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 385.

⁵⁾ R. Kobert, Berichte d. Deutsch. Pharm. Gesellschaft **25**, 162—185 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 347.

⁶⁾ J. Lindner, Monatshefte f. Chemie **36**, 257—267 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 78.

Ein so gewonnener Niederschlag hat z. B. die Zusammensetzung $C_{13}H_{26}O_4 = (C_9H_{14}O_2)_2$. — Aus der Formel des Convallaretins folgt die Gegenwart eines Benzolrings¹⁾.

Jalapin (Bd. II, S. 698; Bd. VIII, S. 353).

Physiologische Eigenschaften: Im Reagensglas neutral gelöst wirkt hämolytisch; nach subcutaner und intravenöser Einspritzung tritt aber kein Blut im Harn auf, auch fehlt dann jede Abführwirkung. Überschüssiges Alkali hebt die hämolytische und wahrscheinlich auch die Abführwirkung auf; daher ist die hämolytische Wirksamkeit ein Wertmesser für Handelspräparate. Nach Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren bleibt die Abführwirkung bestehen; die entstehenden Stoffe sind Anfangssapogenine des Jalapins. — Jalapin zeigt viele Analogien mit den Saponinen und mit Agaricin²⁾.

Atractylin (Bd. II, S. 705).³⁾

Physiologische Eigenschaften: Die Spaltung des Atractylins vollzieht sich im Organismus in ähnlicher Weise wie in alkoholischer Lösung *in vitro*.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Atractylin, $C_{30}H_{52}K_2S_2O_{18}$, das giftige Glucosid der Komposite *Atractylis gummifera*, spaltet sich mit 10proz. Kalilauge in Schwefelsäure, Valeriansäure, Kohlenhydrat und eine unbekannte Substanz A, welche bei oraler Verabreichung für Hunde und Kaninchen ungiftig ist. Beim Ansäuern der Lösung scheidet sich ein bald erstarrendes Öl ab, aus welchem mit Äther die Valeriansäure entfernt wird. Der Rückstand, ein weißes Pulver, ist die Substanz „A“. Diese bildet sich auch bei der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure. Die Spaltungsprodukte des Atractylins geben nicht die für den toxischen Nachweis charakteristische Reaktion von Lefranc (Violettfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure), weshalb es bei Vergiftungen mit dieser Pflanze nur im Magen-Darmkanal, wo es sich noch im unzersetzten Zustande befindet, nachweisbar ist. Versetzt man jedoch Substanz „A“ mit Glucose, so wird die Reaktion positiv. Mit Ameisensäurehaltiger konzentrierter Schwefelsäure geben Spuren von „A“ oder Atractylin eine Rotfärbung, die auf Zusatz von Wasser in ein intensives Blau umschlägt. Löst man Spuren von „A“ oder Atractylin in konzentrierter Schwefelsäure und versetzt mit einer wässrigen Lösung von Vanillin, so erhält man eine intensiv carminrote Färbung.

Anhang.

Glycyrrhizin (Bd. II, S. 706; Bd. VIII, S. 354).

Vorkommen: In Baraccolakritzen 9,98—10,53%⁴⁾. Der Glycyrrhizingehalt der *Succus Liquiritiae* soll nicht unter 10% betragen⁵⁾. Der Glycyrrhizingehalt der Süßholzwurzel ergibt sich nach dem Verfahren von Percy A. Housemann je nach Herkunft zu 10—14%⁶⁾.

Bestimmung: Vergleichende Untersuchungen der zur Bestimmung des Glycyrrhizins in der Süßwurzel und dem Süßholzextrakt vorgeschlagenen Methoden⁷⁾.

20 g der zerkleinerten Lakritzbonbons werden in einem 300-cem-Kolben mit 50 cem Ammoniakwasser (1 : 10) unter Verschluss 10—15 Stunden unter öfterem Schütteln stehen gelassen, dann gibt man unter Schütteln 150 cem 95—96proz. Alkohol in kleinen Portionen zu und läßt die Mischung etwa 5 Stunden unter öfterem Umschwenken stehen. Flüssigkeit abfiltrieren und ungelösten Rückstand mit 70proz. Alkohol bis zur Farblosigkeit der Waschlöslichkeit auswaschen. Flüssigkeit in einer Porzellanschale zur Trockne verdampfen, Rück-

¹⁾ J. Lindner, Monatshefte f. Chemie **36**, 257—267 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 78.

²⁾ G. Heinrich, Biochem. Zeitschr. **88**, 13—34 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 385.

³⁾ A. Pitini, Arch. di Farmacol. speriment. **29**, 88 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 614.

⁴⁾ Armin Linz, Archiv d. Pharmazie **254**, 65—134, 204—224 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 202.

⁵⁾ Walther Zimmermann, Apoth.-Ztg. **33**, 319—320 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 563.

⁶⁾ Percy A. Housemann, Amer. Journ. Pharm. **93**, 481—495 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, II, 171.

⁷⁾ Armin Linz, Amer. Journ. Pharm. **93**, 388—414, 455—481 [1916]; Chem. Centralbl. **1921**, IV, 888; **1916**, II, 202.

stand in 50 ccm Wasser unter Erwärmen lösen, nach dem Abkühlen 1 ccm NH_3 (22 Bé) zugeben, $\frac{1}{2}$ Stunde stehen lassen und dann unter Rühren 2 ccm HCl zufließen lassen. Nach 24 Stunden Flüssigkeit durch ein glattes Filter gießen, 5 mal mit je 5 ccm Wasser Ungelöstes waschen, Filter und Rückstand $\frac{1}{2}$ Stunde bei 95—100° trocknen, Rückstand dann mit 10proz. NH_3 lösen und in ein gewogenes Kölbchen filtrieren, Flüssigkeit verdampfen und Rückstand 6 Stunden bei 95—100° trocknen. Zur gewogenen Menge addiert man 0,023 g als Waschverlust und berechnet auf 100 g Ausgangsmaterial. — Zur Bestimmung in Lakritzen gibt man 2 g mit 10 ccm NH_3 (1 : 10) in ein Zentrifugenglas, läßt unter öfterem Schütteln bis zur Lösung stehen, fällt mit 30 ccm Alkohol und läßt 5 Stunden absetzen. Flüssigkeit abgießen, Rückstand mit 70proz. Alkohol auszentrifugieren, Rückstand zweimal mit je 10 ccm NH_3 (1 : 10) aufnehmen, nach dem Versetzen mit 30 ccm 95—96proz. zentrifugieren und die vereinigten Lösungen in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockene verdampfen. Rückstand wie oben mit NH_3 und HCl weiter behandeln¹⁾.

Bestimmung in Süßholzwurzel: Nach Linz²⁾ ist nur das Verfahren von Housemann³⁾ verwendbar, dasjenige von Tschirch und Erikson aber nicht.

Bestimmung im Succus Liquiritiae. Nach Linz eignet sich zur Isolierung des Glucosids sowohl der wässrige Auszug mit Alkoholzusatz sowie auch der Alkohol-Schwefelsäureauszug, der ammoniakalische aber nicht. Zu seiner Bestimmung eignet sich die Methode von Parry, Evans Sons, Leshner, Webb und Housemann, vielleicht auch diejenige von Gadais. Die Methode von Linz besteht darin, daß er die Lakritzen mit Alkohol und Wasser auszieht, die Glycyrrhizinsäure mit H_2SO_4 fällt und wägt die nach der Reinigung gewonnene Säure.

Das von Linz ausgearbeitete Verfahren zur Bestimmung des Glycyrrhizins im Süßholzextrakt ist dadurch zu verbessern, daß stärkerer Alkohol verwendet, dieser im Vakuum vor der Behandlung mit H_2SO_4 vollständig entfernt und zur Zeitersparnis die langwierige Filtration durch Zentrifugieren ersetzt wird, wonach sich die Lösung ohne Verlust abgießen läßt. — Man läßt 2 g Extrakt in einem Röhrchen von 100 ccm mit 15 ccm Wasser über Nacht stehen, zentrifugiert, wiederholt diese Behandlung noch zweimal mit je 75 ccm 75proz. Alkohol und bestimmt die hinterbleibende Stärke und Gummi in üblicher Weise. Die alkoholischen Auszüge engt man auf dem Wasserbad ein, bringt im Vakuum zur Trockne, nimmt mit 10 ccm heißem Wasser auf, filtriert, kühlt Filtrat und Waschwasser auf 15° ab, versetzt im Zentrifugierröhrchen mit 3 Gewichts-% H_2SO_4 , läßt über Nacht auf Eis stehen, wäscht zweimal unter kurzem Zentrifugieren mit je 5 ccm mit Äther gesättigtem kaltem Wasser aus und löst in 30 ccm 95proz. Alkohol. Um die im schwefelsauren Filtrat und den Waschwässern gelösten bleibenden geringen Mengen Glycyrrhizin zu gewinnen, werden diese mit einigen Tropfen NH_3 auf 5 ccm eingeeengt und wie vorher weiter behandelt. Die vereinigten alkoholischen Lösungen werden mit wenigen Tropfen NH_3 zur Trockne gebracht und gewogen. Zur Bestimmung des Glycyrrhizins in der Süßholzwurzel empfiehlt es sich, erst das Harz durch Extraktion mit Äther zu entfernen⁴⁾.

Glycyrrhizinsäure.

Zusammensetzung: C 58,32 (57,98)%; H 7,68 (7,72)%⁵⁾.

Bestimmung: Als Fällungsmittel für die Säure kommen nur H_2SO_4 und HCl in Betracht, besser aber ist H_2SO_4 ⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Säure ist in Wasser sehr wenig löslich; in Wasser von 0° schwerer als in Wasser von 15° und in angesäuertem Wasser noch schwerer löslich als in reinem⁶⁾. Weiß, etwas hygroskopisch, Schmelzpunkt unscharf bei etwa 220°. Die Säure und ihr Kaliumsalz werden durch Emulsin und Hefeenzyme nicht gespalten⁶⁾.

Derivate: Silbersalz, Bleisalz und Eisensalz der Glycyrrhizinsäure⁷⁾.

¹⁾ E. Durier, Ann. d. Falsif. **6**, 252—255 [1913]; Chem. Centralbl. **1913**, II, 311.

²⁾ Armin Linz, Archiv d. Pharmazie **254**, 65—134, 204—224 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 202.

³⁾ Houleman, Amer. Journ. Pharm. **84**, 531 [1919]; Chem. Centralbl. **1913**, I, 558.

⁴⁾ Percy A. Housemann, Amer. Journ. Pharm. **93**, 481—495 [1921]; Chem. Centralbl. **1922**, II, 171.

⁵⁾ P. Karrer, W. Karreru. J. C. Chao, Helv. chim. acta **4**, 100—112 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 629.

⁶⁾ Armin Linz, Archiv d. Pharmazie **254**, 65—134, 204—224 [1916]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 202.

⁷⁾ J. D. Riedel, Akt.-Ges. Berlin, D.R.P. Kl. 12 p, Nr. 287 126 vom 9. Nov. 1913 [9. Sept. 1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 932.

Kaliumsalz¹⁾. Zusammensetzung: C 56,3%; H 7,0%; K 4,5 (4,35)%. Gibt bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas bei rasch geleiteter Verbrennung bis zu 7% des angewendeten Salzes an Methan. Die Angaben älterer Autoren über einen Stickstoffgehalt der Glycyrrhizinpräparate dürften hierauf zurückzuführen ein. — Durch Erhitzen des glycyrrhizinsäuren Kaliums mit 1proz. Schwefelsäure erhält man

Glycyrrhetinsäure (Bd. II, S. 707).²⁾

Zusammensetzung: C 76,23%; H 10,23%, daher die Formel $C_{45}H_{72}O_6$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Große, zu Drusen vereinigte Nadeln aus Eisessig + Äther, Schmelzpunkt 297—298°. Wenig löslich in stark verdünnter, warmer, wässriger Natronlauge. Ist nach den Ergebnissen der Titration und Veresterung eine einbasische Säure. — Bei quantitativen Bestimmungen wurden aus Glycyrrhizinsäure etwa 58% Glycyrrhetinsäure und 26% Glucuronsäurelaktone erhalten, so daß auf 1 Mol. Glycyrrhetinsäure 2 Mol. Glucuronsäure kommen. Wahrscheinlich liegt in der Glycyrrhetinsäure eine kompliziert gebaute aliphatische oder hydroaromatische Säure vor, womit auch die Tatsache sich vereinigen läßt, daß beim Abbau gut charakterisierte Zwischenprodukte nicht gefaßt werden konnten. Bei der Zinkstaubdestillation wurden kolophoniumartige sauerstoffarme Öle erhalten.

Derivate: Glycyrrhetinsäuremethylester²⁾ $C_{45}H_{71}O_6 \cdot CH_3$. — Aus der Säure durch Diazomethan. Weiße Nadelchen aus Alkohol, Schmelzpunkt 241°.

Glycyrrhetinsäureäthylester²⁾ $C_{45}H_{71}O_6 \cdot C_2H_5$. Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 246—248°. — Da die Ester in Alkali unlöslich sind, müssen die freien Hydroxylgruppen der Glycyrrhetinsäure alkoholischen Charakter haben.

Glycyrrhetinsäurediacetat²⁾ $C_{45}H_{70}O_6(CO \cdot CH_3)_2$. Krystalle aus Alkohol. Die Bildung beweist die Anwesenheit von 2 Hydroxylen im Molekül der Glycyrrhetinsäure.

Desoxyglycyrrhetin²⁾ $C_{45}H_{70}O_5$ oder $C_{45}H_{72}O_5$ oder $C_{45}H_{74}O_5$. Zusammensetzung: C 78,05%, H 10,13%. Durch Kochen von glycyrrhetinsäurem Kalium mit Eisessig, Jodwasserstoffsäure ($D = 1,96$) und Phosphoniumjodid. Weiße Blättchen aus Eisessig, Schmelzpunkt etwa 298—300° (unkorr.). Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in heißer wässriger Natronlauge.

Desoxyglycyrrhetindiacetat²⁾ $C_{45}H_{70}O_5(CO \cdot CH_3)_2$. Mikroskopische Nadelchen aus Alkohol, zersetzt sich bei etwa 260°.

Stickstoffhaltige natürliche Glucoside.

Cyanhaltige Glucoside der Amygdalgruppe.

Von den sechs hierhergehörigen Verbindungen sind drei Monoglucoside und drei Diglucoside des Mandelnitrils, die paarweise zusammengehörig sind, denn sie geben bei der Behandlung mit heißer konzentrierter Salzsäure paarweise dieselben Mandelsäuren. — Außerdem lassen sich die Diglucoside durch Unterhefe in Monoglucoside überführen. — Entsprechend diesen Beziehungen bezeichnete Bourquelot³⁾ 1-Amygdalin als Glucoprunasin, Isoamygdalin als Glucoprulaurasin und d-Amygdalin als Glucosambunigrin.

Amygdalin (Bd. II, S. 707; Bd. VIII, S. 356).

Vorkommen: In den Samenkernen von *Prunus domestica* L. 1,82%⁴⁾. Die Samenkerne des Kirschchlorbeers enthalten 19,2% Amygdalin mehr und 23% Rohrzucker weniger als die bitteren Mandeln⁵⁾.

¹⁾ P. Karrer, W. Karrer u. J. C. Chao, *Helv. chim. acta* **4**, 100—112 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 629.

²⁾ P. Karrer, W. Karrer u. J. C. Chao, *Helv. chim. acta* **4**, 100—112 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1921**, I, 630.

³⁾ Em. Bourquelot, *Journ. de Pharm. et de Chim.* [7] **17**, 359—361 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1918**, II, 192.

⁴⁾ Georg Kaszner u. Kurt Eckelmann, *Archiv d. Pharmazie* **252**, 402—408 [1914]; *Chem. Centralbl.* **1914**, II, 1244.

⁵⁾ Marc Bridel, *Journ. de Pharm. et de Chim.* [7] **12**, 249—252 [1915]; *Chem. Centralbl.* **1916**, I, 1154.

Physiologische Eigenschaften: Drusenstreptokokkus spaltet Amygdalin nicht¹⁾.

Keine Bildung von Säuren durch *Bacillus phenologenes* in Peptonwasser mit Amygdalin usw.²⁾ Wird durch *Bacterium manniotopoeum* ziemlich rasch, durch *Bact. gracile* sehr langsam zersetzt, durch *Bact. Gayoni* gar nicht. — Die Einwirkung von *Bact. intermedium* ist noch fraglich³⁾. Ist keine C-Quelle für Hefe⁴⁾. Die Saazhefe, die Amygdalase, aber kein Emulsin enthält, vergärt Amygdalin in geringerem Grade als *Saccharomyces Ludwigii* Hansen, die Amygdalase und Emulsin enthält. Amygdalin wird nicht durch Maltase, sondern durch Amygdalase gespalten; Maltase ist in *S. Ludwigii* nicht enthalten. Daher kann der im Amygdalin enthaltene Zucker keine Maltose sein, sondern ein anderer Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$, der aus 2 d-Glucosebestandteilen zusammengesetzt ist⁵⁾.

Wird eine Amygdalin enthaltende Nährlösung mit *Aspergillus niger* eingimpft, so ergibt sich nach einigen Tagen ein kräftiges Pilzwachstum, wobei von Amygdalin 23,53% zersetzt werden⁶⁾.

Wenn auf Amygdalin zuerst Mandelemulsin und dann nach Unterbrechung der Zersetzung Helixsaft wirkt, entstehen die gleichen Mengen HCN und Glucose, als wenn eins der beiden Fermente allein gewirkt hätte. Bei umgekehrter Reihenfolge erfolgt die Zersetzung nicht vollständig, da durch Helixsaft Zwischenprodukte entstehen, die durch Mandelemulsin nicht angegriffen werden⁷⁾.

Wird von den beiden Ricinuslipasen (Jalandersche und Falk-Nelsonsche), durch die Extrakte aus Robinienrinde und Robiniensamen, durch Urease, durch die Phasine aus weißen, schwarzen und grünen Sojabohnen, durch das Enzym der Samen der blauen Lupine, durch die Samenphasine von *Phaseolus Mungo* und *Phaseolus Max*, durch das Enzym der *Spenostylis stenocarpa*, der Erberbse, der Erdnuß, durch den Samenauszug von *Datura Stramonium*, *Digitalis purpurea*, *Delphinium consolida*, *Atriplex hortensis*, *Strophanthus gratus*, durch die Enzyme der Sesamkuchen, Sesamsamen, Apfelsinenkerne, Citronenkerne, Apfelkerne, Erlen-samen und Kanariengrassamen gespalten⁸⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die guten Erfolge, die Zemplén¹⁰⁾ bei der Spaltung der Cellobioside erzielte, munterten ihn auf zu prüfen, wie sich die Heptaacetylverbindung des Amygdalins⁹⁾ bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure in Eisessig verhält¹⁰⁾. Dabei erwartete er die Bildung des Nitrils der Brom-phenyl-essigsäure einerseits und die Bildung einer Acetobromverbindung aus der Biose des Amygdalins andererseits.

Mit dieser Auffassung scheint eine Angabe von Giaja¹¹⁾ in Widerspruch zu sein. Er spaltet Amygdalin mit Schnecken-Darmsaft und behauptet, daß die Biose des Amygdalins ein nicht reduzierendes Disaccharid vom Typus der Trehalose sei. Seine Vorstellungen über die Konstitution des Amygdalins erklären aber nicht die Entstehung eines nicht reduzierenden Mandelnitril-glucosids bei der Einwirkung von Hefen-Enzymen¹²⁾. — Überhaupt kennen wir kein Glucosid und keine glucosid-ähnliche Verbindung, in welcher ein Alkohol- oder Phenolkörper an ein nicht reduzierendes Disaccharid oder an einen mehrwertigen Alkohol ätherartig, also glucosidisch gebunden wäre.

¹⁾ Vald. Adersen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., I. Abt. **76**, 111—117 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 87.

²⁾ Albert Berthelot, Annales de l'Inst. Pasteur **32**, 17—36 [1918]; Chem. Centralbl. **1918**, II, 130.

³⁾ H. Müller-Thurgau u. A. Osterwalder, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt. **48**, 1 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 224.

⁴⁾ Th. Bokorny, Allgem. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **56**, 1645—1647 [1916]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 895.

⁵⁾ Arminius Bau, Wochenschr. f. Brauerei **34**, 29—31 [1917]; Biochem. Zeitschr. **80**, 159 bis 162 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, I, 1101.

⁶⁾ S. Condelli, Staz. sperim. agrar. ital. **47**, 85—94 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1208.

⁷⁾ J. Giaja, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **82**, 1196—1198 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 229.

⁸⁾ Iwan L. Wakulenko, Landwirtschaftl. Versuchsstat. **82**, 313—391 [1913]; Chem. Centralblatt **1914**, I, 1959.

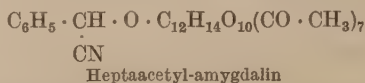
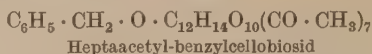
⁹⁾ Caldwell u. Courtauld, Journal chem. Society **91**, 671 [1907]; — Schiff, Annalen der Chem. u. Pharm. **154**, 337 [1870]. — Frank Tutin Journal chem. Society **95**, 663 [1909]; — Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 1066 [1917].

¹⁰⁾ Géza Zemplén, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **53**, 997 [1920].

¹¹⁾ J. Giaja, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 793.

¹²⁾ Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1509 [1895].

Zemplén erhoffte ein günstiges Resultat, da ja Heptaacetyl-benzylcellobiosid und Heptaacetyl-amygdalin sehr ähnlich konstituiert sind:

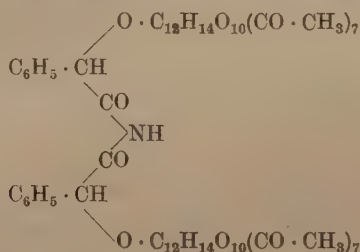


Der sehr oft mit hartnäckiger Ausdauer und unter Variierung der Bedingungen wiederholte Versuch mit Heptaacetyl-amygdalin und Bromwasserstoffsäure in Eisessiglösung fiel aber leider ohne faßbare Resultate aus. Aus dem Reaktionsgemisch konnten entweder unverändertes Ausgangsmaterial oder amorphe, meist Zersetzungsprodukte isoliert werden, die zwar bromhaltig waren, doch konnten durch Verseifung der entstehenden Bromkörpergemische keine Osazone von Biosen isoliert werden, sondern nur durch Hydrolyse entstandenes Phenylglucosazon. — Die Versuche beweisen, daß durch die Gegenwart der Nitrilgruppe die Glucosidbindung zwischen Mandelsäurenitril und der Biose fester wird als die Ätherbindung zwischen den beiden Glucoseresten.

Auf eine Angabe von Emil Fischer ¹⁾ sich stützend, der bei der Verseifung der Acetylverbindungen der synthetischen Mandelsäurenitril-glucoside Schwierigkeiten begegnete, versuchte Zemplén, stickstofffreie Derivate des Amygdalins zu gewinnen und diese durch Bromwasserstoffsäure zu spalten. Am nächstliegenden war der Versuch mit der Heptaacetylverbindung der Amygdalinsäure ²⁾ auszuführen. Allein die amorphe Amygdalinsäure gab sogar bei der mildesten Form der Acetylierung, mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin, nur eine amorphe Heptaacetylverbindung, deren Spaltung wenig Aussicht auf die Isolierung von krystallisierten Spaltungsprodukten eröffnete. Tatsächlich verliefen auch die in dieser Richtung ausgeführten Versuche mit demselben unerfreulichen Resultat wie diejenigen mit Heptaacetyl-amygdalin selbst.

Zemplén versuchte jetzt, die Cyangruppe des Amygdalins derart zu verseifen, daß man dabei einen krystallisierten stickstofffreien Körper erhält. Nach verschiedenen erfolglosen Bemühungen mit Hilfe von ammoniakalischen Silberlösungen wählte er die Methode von Pinner ³⁾, die bei der Verseifung der Nitrile in vielen Fällen sehr gut brauchbar ist.

Heptaacetyl-amygdalin gibt in Chloroformlösung in Gegenwart von abs. Alkohol bei der Einwirkung von gasförmiger Salzsäure ein Produkt, welches bei der Zersetzung mit Wasser in recht guter Ausbeute ein sehr schwer lösliches, hochschmelzendes, sehr schön krystallisierendes Derivat des Amygdalins lieferte. Nach der Analyse, der Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung und den Eigenschaften ist es ein Imid von zwei siebenmal acetylierten Amygdalinsäuremolekülen und besitzt aller Wahrscheinlichkeit nach folgende Konstitution:



Die Verbindung ist Tetradekaacetyl-di-amygdalinsäureimid.

Trotz sehr mannigfaltiger Variierung der Versuchsbedingungen gelang es nicht, außer diesem Körper noch ein anderes krystallisiertes Produkt zu gewinnen. Wird nämlich die Einwirkung der Salzsäure auf längere Zeit ausgedehnt, so erhält man hauptsächlich leicht lösliche und stark reduzierende Produkte. Die Bildung des Di-amygdalinsäure-imids setzt die Verseifung der Nitrilgruppe zum Äthylester der Amygdalinsäure nicht unbedingt voraus. Deshalb führte Zemplén, um über den Mechanismus der Reaktion besser orientiert zu werden, den-

¹⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 1048 [1917].

²⁾ Hugo Schiff, Annalen der Chemie u. Pharm. **154**, 339 [1870].

³⁾ A. Pinner, Die Iminoäther und ihre Derivate, Berlin 1892.

selben Versuch ohne Alkohol aus. Dabei war aber, außer unverändertem Ausgangsmaterial oder gänzlich zersetztem Heptaacetyl-amygdalin, nichts zu fassen. Daraus folgt, daß die Gegenwart von Alkohol bei der Imidbildung unbedingt erforderlich ist.

Bei der Verseifung des acetylierten Imidkörpers mit methyllkoholischem Ammoniak entsteht eine in Wasser und in Alkohol leicht lösliche, in Äther schwer lösliche Verbindung, die aber nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

Den acetylierten Imidkörper unterwarf Zemplén ebenfalls der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure in Eisessiglösung. Dabei konnte weiter kein krystallisiertes Produkt gefaßt werden, und bei der Verseifung der Reaktionsprodukte erhielt er, außer von einer Hydrolyse herrührendem Phenylglucosazon, keine Disaccharid-osazone.

Die Synthese der Heptaacetylmaltosido-dl-mandelsäure aus inaktivem, mandelsaurem Silber und Acetobrommaltose hat zu einem Produkt geführt, das der acetylierten Amygdalinsäure sehr ähnlich ist, von der synthetischen Acetylcellosidomandelsäure aber stark abweicht. Karrer¹⁾ und Mitarbeiter kommen daher zu dem Schluß, daß der Zucker des Amygdalins Maltose oder ein mit Maltose sehr nahe verwandtes anderes Disaccharid ist¹⁾.

Derivate: Heptabenzoylamygdalin ²⁾ $C_{20}H_{20}NO_{11} \cdot (C_6H_5 \cdot CO)_7$. — Aus Amygdalin in Chloroform suspendiert, mit Benzylchlorid und Chinolin noch 10stündigem Schütteln und Ausfällen des Reaktionsproduktes mit kaltem Alkohol. — Lockere weiße Nadeln aus Chloroform + Alkohol. Schmelzpunkt 218°. — $[\alpha]_D^{25} = -10,5^\circ$. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Pyridin, Aceton, ziemlich löslich in Schwefelkohlenstoff, Essigäther und siedendem Äther, wenig löslich in Essigsäure und Aceton.

Hepta-p-chlorbenzoylamygdalin ²⁾ $C_{20}H_{20}NO_{11} \cdot (Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO)_7$. Amygdalin in Chloroform suspendiert, wird mit p-Chlorbenzoylchlorid und Chinolin 4 Tage lang geschüttelt bei 40–60° und das Reaktionsprodukt mit kaltem Alkohol ausgefällt. Nadeln aus Chloroform + Alkohol. Schmelzpunkt 234°. — Leicht löslich in Bromoform, Chloroform, Benzol, ziemlich löslich in Schwefelkohlenstoff, Pyridin und siedendem Aceton, wenig löslich in Essigäther und Äther.

Hepta-p-brombenzoylamygdalin ²⁾ $C_{20}H_{20}NO_{11} \cdot (Br \cdot C_6H_4 \cdot CO)_7$. — Aus Amygdalin in Chloroform suspendiert, mit p-Brombenzoylchlorid mit Chinolin. — Das Reaktionsprodukt wird mit kaltem Alkohol ausgefällt. Fadenartige Nadeln aus Bromoform, Schmelzpunkt 229°. — Leicht löslich in Bromoform und Benzol, ziemlich löslich in Chloroform und Aceton.

Hepta-anisoylamygdalin ²⁾ $C_{20}H_{20}NO_{11} \cdot (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO)_7$. — Aus Amygdalin, in Chloroform suspendiert, mit Anissäurechlorid und Chinolin nach 3tägigem Schütteln und Ausfällen des Reaktionsproduktes mit kaltem Alkohol. — Weißes Pulver aus Alkohol + Äther. — Schmelzpunkt 119°. — $[\alpha]_D^{20} = +13,2^\circ$. — Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Pyridin, Aceton und Essigsäure. Ziemlich löslich in Äther, wenig löslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Alkohol.

Heptastearylamygdalin ²⁾ $C_{20}H_{20}NO_{11} \cdot (C_{17}H_{35} \cdot CO)_7$. Amygdalin in Chloroform suspendiert, wird mit Stearylchlorid und Chinolin bei 40° geschüttelt und das Reaktionsprodukt mit Alkohol ausgefällt. — Amorphes Pulver aus Alkohol + Äther. — Schmelzpunkt 92°. — $[\alpha]_D^{25} = -8,40^\circ$. — Leicht löslich in Chloroform, Bromoform und warmem Benzol, ziemlich löslich in Schwefelkohlenstoff, siedendem Äther und Aceton, wenig löslich in Ligroin, Essigsäure und Alkohol.

Mercuriertes Amygdalin ³⁾. Durch Erhitzen einer wässrigen Lösung des Glucosids mit Mercuriacetat bei etwa 70°, während 1–2 Stunden, bis aus einer Probe kein gelbes Mercurioxyd mehr durch Natronlauge gefällt wird, und Eindampfen der Lösung im Vakuum zur Trockne. Die nach dem Anreiben mit Alkohol und Äther als weißes Krystallpulver erhaltene Verbindung ist in Wasser mit neutraler Reaktion leicht löslich, gibt mit Natronlauge keinen Niederschlag.

Diamygdalinsäureimid. ⁴⁾

Bei der Einwirkung von trockener Chlorwasserstoffsäure auf Heptaacetylamygdalin in Gegenwart der berechneten Menge abs. Alkohols unter Bedingungen, die Pinner⁵⁾ bei der

¹⁾ P. Karrer, Rosa Baumgarten, S. Günther, W. Harder u. Lina Lang, *Helv. chim. acta* **4**, 130 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 880.

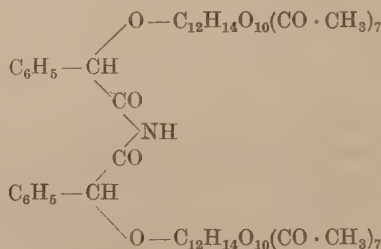
²⁾ Sven Odén, *Arkiv f. Kemi, Min. och Geol.* **7**, Nr. 15 [1918]; *Chem. Centralbl.* **1919**, III, 540.

³⁾ Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, E. P. 163 874; *Chem. Centralbl.* **1921**, IV, 710.

⁴⁾ Géza Zemplén, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **53**, 1005 [1920].

⁵⁾ Pinner, *Die Iminoäther und ihre Derivate* (Berlin 1892).

Verseifung der Nitrile benutzt hatte, kann als einziges krystallisiertes Produkt aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden. — Dasselbe ist nach der Analyse und Molekularbestimmung sowie seinen Eigenschaften eine Verbindung folgender Konstitution:



Darstellung: 20 g Heptaacetylamygdalin werden in 100 ccm Chloroform gelöst, 2 ccm über Calcium destillierten abs. Alkohols zugesetzt und unter Kühlung mit trockener Chlorwasserstoffsäure gesättigt. Nach 4stündigem Stehen in Kältemischung wird das Reaktionsgemisch mit 150 ccm eiskaltem Chloroform verdünnt und in 350 ccm Eiswasser eingerührt. Die Chloroformschicht wird getrennt, dreimal mit Eiswasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Die Lösung wird mit dem gleichen Volumen abs. Äther versetzt. Bald beginnt die klare Lösung lange nadelförmige Krystalle abzusecheiden. Die Krystallisation wird durch Kühlung in Kältemischung vervollständigt, dann abgesaugt, mit wenig Äther und Petroläther gewaschen, dann bei mäßiger Wärme getrocknet. Ausbeute etwa 13 g eines Produktes, das gewöhnlich bei 208° schmilzt. — Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 150 ccm Alkohol : 50 ccm Aceton steigt der Schmelzpunkt auf 212°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Es bildet lange, farblose, seidenglänzende Nadeln, die leicht in Chloroform, wenig in heißem Alkohol, besser in heißem Aceton löslich sind. Es löst sich schwer in kaltem Alkohol, schwerer in Äther und ist unlöslich in Petroläther und in Wasser.

0,2764 g Substanz in Chloroform gelöst, Gesamtgewicht der Lösung 22,423, spez. Gewicht 1,50, drehte Natriumlicht bei 21° um — 1,72° nach links, mithin $[\alpha]_D^{21} = -72,1^\circ$. — Die Substanz enthält 0,92% Stickstoff und zeigt nach der Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung Werte, die dem theoretischen Molekulargewicht 1522 nahestehen.

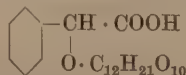
l-Amygdalinsäure.

Ein Vergleich der Heptaacetylamygdalininsäure und Mandelsäurenitrilcellosid ergab völlige Verschiedenheit der beiden Verbindungen¹⁾.

d-Amygdalinsäure.²⁾

Mol.-Gewicht: 476,32.

Zusammensetzung: 50,41% C; 5,93% H. $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_{13}$.



Darstellung: Man löst 6,5 g Amygdalinsäure (aus Amygdalin durch Kochen mit Baryt dargestellt) und 4 g gepulvertes Cinchonin in einem heißen Gemisch von Methyl- und Äthylalkohol. Verdampft man dann unter vermindertem Druck, so bleibt ein farbloser schäumiger Rückstand. Er wird in etwa 15 ccm kaltem Wasser gelöst, die trübe Flüssigkeit am besten

¹⁾ P. Karrer, C. Nägeli u. L. Lang, *Helv. chim. acta* **3**, 573 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, III, 889.

²⁾ Emil Fischer, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **107**, 176—202 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 86.

durch ein Membranfilter filtriert und das klare farblose Filtrat auf dem Wasserbade zum Sirup eingedampft. Beim längeren Stehen tritt Krystallisation ein, die durch Impfen und Reiben sehr beschleunigt werden kann. Die Masse verwandelt sich dabei in einen Brei langer, feiner Nadeln, der schließlich halbfest wird. Er wird zunächst mit etwa 5 cem eiskaltem Wasser verrieben und gut abgesaugt, dann mit wenig kaltem Alkohol in gleicher Weise behandelt. Ausbeute etwa 3,8 g. Zur völligen Reinigung wird in doppelter Menge warmem Wasser gelöst und durch Kühlen auf 0° wieder krystallisiert. — Zur Bereitung der freien d-Amygdalinsäure werden 5 g Cinchoninsalz in 50 cem lauwarmem Wasser gelöst, nach dem Abkühlen auf 5° mit 35 cem kaltem 5 n-Baryt versetzt und von gefälltem Cinchonin schnell abgesaugt. Um Spuren von Cinchonin zu entfernen, wird das Filtrat mehrmals ausgeäthert, dann der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt und die filtrierte farblose Lösung unter vermindertem Druck verdampft. Die so erhaltene d-Amygdalinsäure bildet ein farbloses, nicht deutlich krystallinisches Pulver.

Physiologische Eigenschaften: Ihre Salze werden bei richtiger Konzentration der Wasserstoffionen durch Emulsin gespalten. Die Menge des erhaltenen Zuckers bleibt aber immer unter 50% der berechneten Menge, wahrscheinlich geht die d-Amygdalinsäure unter diesen Umständen in Glucosido-d-mandelsäure über.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ist lange nicht so hygroskopisch wie die gewöhnliche Amygdalinsäure. Leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und in warmem Amylalkohol, ziemlich schwer in Aceton und Essigäther. $[\alpha]_D^{18} = +17,27$ (in Wasser; $\alpha = +0,87^\circ$, Gesamtgewicht der Lösung 2,4284 g, Einwage 0,1200, spez. Gewicht der Lösung 1,0194, 1-dm-Rohr). Schmeckt sauer.

Derivate: Cinchoninsalz der d-Amygdalinsäure¹⁾ $C_{39}H_{50}N_2O_{14}$. Das Salz sintert von etwa 230° an, färbt sich braun und zersetzt sich gegen 240° (korr.) unter Aufschäumen. Es löst sich sehr leicht in warmem Wasser und warmem Methylalkohol. In kaltem Äthylalkohol ist es schwer löslich. Es reduziert die Fehlingsche Lösung nicht und wird durch Emulsin gespalten. $[\alpha]_D^{13} = +79,7^\circ$ (in Wasser; $\alpha = +2,71^\circ$, Gesamtgewicht der Lösung 1,5269 g, Einwage 0,0513 g, spez. Gewicht der Lösung 1,0116 g, 1-dm-Rohr).

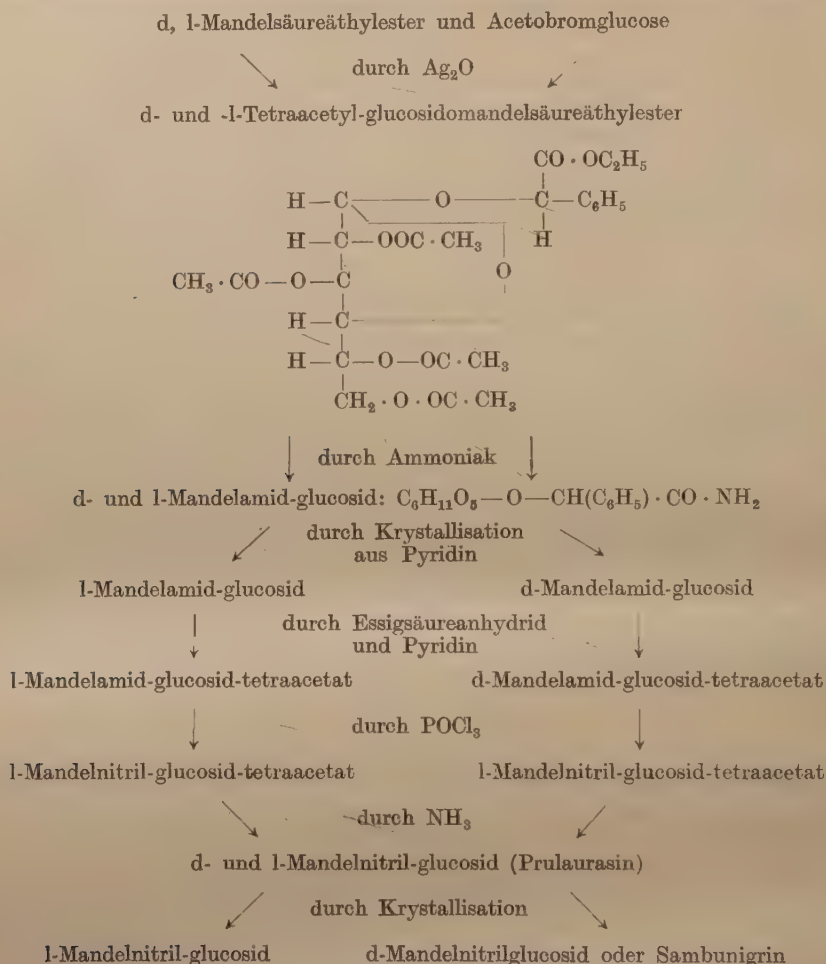
Mandelnitrilglucosid (Prunasin) (Bd. II, S. 709; Bd. VIII, S. 359); Prulaurasin (Bd. II, S. 711); Sambunigrin (Bd. II, S. 712).

Darstellung. Synthese²⁾. Wird inaktiver Mandelsäureäthylester mit Acetobromglucose und Silberoxyd geschüttelt, so entsteht in leidlicher Ausbeute der gut krystallisierende Tetraacetyl-glucosido-mandelsäureäthylester. Das Präparat ist offenbar ein Gemisch von 2 Stereoisomeren, die als Derivate der d- und l-Mandelsäure zu betrachten sind. Durch Ammoniak wird daraus ein Gemisch der Glucoside von d- und l-Mandelamid erzeugt. Das l-Derivat bildet mit Pyridin eine leicht krystallisierende Verbindung und läßt sich in dieser Form aus dem Gemisch abscheiden, während das d-Mandelsäureamidglucosid in der Mutterlauge bleibt und nach Entfernung des Pyridins als amorphe Masse erhalten wird. Beide Amide können durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in die Tetraacetylverbindungen verwandelt werden, und letztere geben beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid recht glatt die beiden, ebenfalls gut krystallisierenden Mandelnitrilglucosidtetraacetate. — Das eine ist identisch mit der Acetylverbindung des Mandelnitrilglucosids und das andere ist identisch mit der Verbindung, die aus Sambunigrin bei der Behandlung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid gewonnen wird. Die Entfernung der Acetylgruppen, die bei den gewöhnlichen Glucosiden so leicht auszuführen ist, macht hier besondere Schwierigkeiten, denn die Cyangruppe ist gegen Alkalien und Bariumhydroxyd sehr empfindlich. Erst durch Anwendung von methylalkoholischem Ammoniak bei 0° gelingt es, die Verseifung so zu leiten, daß die Ausbeute an Glucosid befriedigt. — Die Präparate sind aber kein reines d- oder l-Mandelnitrilglucosid, sondern ein Gemisch von beiden. — Glücklicherweise gelingt aber das Gemisch durch Krystallisation zu trennen.

¹⁾ Emil Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **107**, 176—202 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 86.

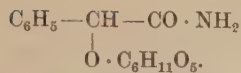
²⁾ Emil Fischer u. Max Bergmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 1047 [1917].

Der Gang der Synthese kann durch folgendes Schema veranschaulicht werden:



Tetraacetyl-glucosido-d, l-mandelsäure-äthylester. 400 g scharf getrockneter, geschmolzener d, l-Mandelsäureäthylester werden mit 100 g Acetobromglucose und 85 g frisch gefälltem, ebenfalls gut getrocknetem Silberoxyd versetzt und der dicke Brei bei Zimmertemperatur auf der Maschine geschüttelt. Wenn nach einigen Stunden alles Brom abgespalten ist, saugt man ab, wäscht mit etwas warmem Alkohol nach und klärt das Filtrat nötigenfalls durch Schütteln mit etwas Tierkohle. — Schließlich wird die abermals filtrierte farblose Flüssigkeit bei 15—20 mm von Alkohol befreit und dann bei 0,2—0,3 mm Druck aus einem Bad von 160° der große Überschuss des Mandelsäureesters abdestilliert. Der kaum gefärbte, in der Kälte zähe Rückstand wird jetzt in 200 cm heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten beginnt bald die Krystallisation konzentrisch angeordneter Nadeln, die sich rasch vermehren und die Flüssigkeit in einen dicken Brei verwandeln. Nach einigem Stehen in Kältemischung wird abgesaugt und die farblose Masse mit eiskaltem verdünntem Alkohol gewaschen. — Ausbeute etwa 45 g oder 36% der Theorie. Das Präparat ist ein Gemisch. Der Schmelzpunkt ist sehr ungenau, bei 90° tritt schon Sinterung ein, und die Schmelzung findet zwischen 102° und 109° statt. Desgleichen schwankt das Drehungsvermögen. In Benzollösung beträgt es bei verschiedenen Präparaten $[\alpha]_D = -33^\circ, -37,6^\circ$ und $-40,1^\circ$. Der Ester löst sich leicht in Essigäther, Aceton, Benzol und heißem Alkohol, etwas schwerer in Äther und nur sehr schwer in Petroläther. Auch in heißem Wasser ist er etwas löslich und krystallisiert daraus nach dem Erkalten. Fehlingsche Lösung wird beim Kochen nicht reduziert.

Mandelamidglucosid



50 g roher Tetraacetyl-glucosido-d, l-mandelsäure-äthylester werden in 500 ccm warmem trockenem Methylalkohol gelöst und unter Kühlung durch Kältemischung mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Die anfangs ausgeschiedenen Krystalle lösen sich dabei rasch wieder. Man bewahrt zwei Tage in verschlossener Flasche bei gewöhnlicher Temperatur und verdampft dann unter vermindertem Druck. Dabei bleibt ein klarer farbloser, zähflüssiger Rückstand. Zur Entfernung des durch die Reaktion entstandenen Acetamids wird er zweimal mit der 8 bis 10fachen Menge Essigäther unter häufigem Durchschütteln kurze Zeit ausgekocht und die Lösung nach dem Erkalten abgesehen. Die zurückbleibende zähe Masse löst sich leicht in 150 ccm warmem Pyridin und bei allmählichem Zusatz der gleichen Menge Essigäther und Reiben beginnt bald eine starke Krystallisation verfilzter, farbloser Nadeln oder Prismen, die einige Zeit bei 0° aufbewahrt, dann abgesaugt und mit einem eiskalten Gemisch von Essigäther und Pyridin gewaschen werden. Sie sind die Pyridinverbindung des

l-Mandelamid-glucosids. Die Krystalle verlieren schon beim Stehen an der Luft oder noch rascher im Exsiccator über Schwefelsäure einen Teil des Pyridins. Rascher findet das statt im Vakuum bei 78° oder 100°, und die Masse wird dann allmählich amorph und klebrig. Es gelingt nicht, alles Pyridin zu entfernen und ein Präparat von konstanter Zusammensetzung zu erhalten. — Der letzte Rest von Pyridin läßt sich entfernen durch Lösen in Wasser, Verdampfen unter geringem Druck und Wiederholung dieser Operation. Das Glucosid bleibt dann als dicker farbloser Sirup, der im Exsiccator zu einer spröden glasartigen Masse eintrocknet. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, viel schwerer in Aceton und besonders Essigäther und nur sehr wenig in Äther. — Der Geschmack ist sehr bitter, die Reaktion der wässrigen Lösung neutral. Es reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Durch Emulsin wird es leicht in Zucker und l-Mandelamid gespalten.

Tetraacetat des l-Mandelamidglucosids. Für seine Bereitung wird die aus 50 g Ester erhaltene krystallisierte Pyridinverbindung des Glucosids ohne Reinigung nach dem Trocknen im Exsiccator mit 30 ccm trockenem Pyridin und 30 ccm Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur auf der Maschine geschüttelt. — Nach etwa 1/2 Stunde ist Lösung eingetreten. — Sie wird nach 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt und dann in 250 ccm Eiswasser gegossen. — Das ausfallende farblose Öl erstarrt beim Reiben schnell. Gleichzeitig erfüllt sich die überstehende Flüssigkeit mit großen Mengen farbloser, konzentrisch angeordneter Nadeln. Nach einstündigem Stehen in Eis wird abgesaugt. Ausbeute 18,8 g oder 40% der Theorie (auf den angewandten Äthylester berechnet). — Aus der Mutterlauge können durch wiederholtes Verdampfen unter Wasserzusatz bei stark vermindertem Druck noch 0,7—0,8 g erhalten werden. Zur Reinigung wird in 150 ccm warmem Alkohol gelöst, mit 500 ccm Wasser versetzt und gut gekühlt, wobei ein Brei von farblosen Nadeln ausfällt. — Ausbeute an reiner Substanz 16—17 g. Das Drehungsvermögen beträgt in Acetonlösung $[\alpha]_D^{18} = -90,15^\circ$ (0,2096 g Substanz, Gesamtgewicht 2,2488, $\alpha = -6,91$, spez. Gewicht 0,8224). — Das Präparat schmilzt gegen 161° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Es löst sich leicht in Chloroform, Aceton, Essigäther, heißem Alkohol und heißem Benzol, viel schwerer in kaltem Benzol und kaltem Alkohol, recht schwer in Äther und fast gar nicht in Petroläther. In heißem Wasser löst es sich in erheblicher Menge und scheidet sich beim raschen Abkühlen zum größten Teil wieder in hübschen mikroskopischen Nadelchen ab. — Es reduziert die alkalische Fehlingsche Lösung nicht.

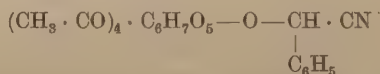
d-Mandelamid-glucosid. Es befindet sich in der Pyridinmutterlauge, die nach Abscheidung der Verbindung von l-Mandelamid-glucosid mit Pyridin bleibt. Wird diese Mutterlauge unter geringem Druck verdampft, so bleibt eine schwach gelbe zähe Masse, die nicht krystallisiert. Sie besteht aber zum größten Teil aus d-Mandelamid-glucosid, wie die Umwandlung in das gut krystallisierte Tetraacetat beweist.

Für seine Bereitung wird die zähe Masse zuerst wieder in warmem trockenem Pyridin gelöst und unter vermindertem Druck verdampft, um alle Feuchtigkeit zu entfernen. — Dann wird zur Acetylierung mit 60 ccm trockenem Pyridin und 60 ccm Essigsäureanhydrid übergossen, bis zur Lösung geschüttelt und einen Tag bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Beim Eingießen in 3/4 l Eiswasser fällt dann ein dickes Öl aus, das beim Verreiben mit der Flüssigkeit langsam halbfest wird. — Nach mehrtägigem Stehen oder viel schneller beim Impfen beginnt in der Flüssigkeit die Abscheidung dünner farbloser Nadeln. —

Nachdem noch 1—2 Tage im Eisschrank aufbewahrt ist, wird abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Ausbeute 17,4 g oder 37% der Theorie, berechnet auf 50 g ursprünglichen Tetraacetylglucosidomandelsäureester, so daß zusammen mit dem vorher beschriebenen Isomeren etwa 77% in ziemlich reiner Form isoliert werden können. — In der Mutterlauge sind noch 2—3 g eines weniger reinen Präparates, auf deren genaue Untersuchung verzichtet wurde. Zur Reinigung wird zweimal mit 50 ccm heißem Alkohol gelöst und allmählich mit Wasser versetzt. Die erst eintretende Trübung verwandelt sich beim Reiben bald in dünne verfilzte Nadeln, die sich bei weiterer Zugabe von Wasser und häufigem Umrühren rasch vermehren. — Nachdem im ganzen 200 ccm Wasser zugesetzt sind und noch einige Zeit in Eis aufbewahrt ist, saugt man die schneeweißen Krystalle ab. Ausbeute an reiner Substanz 14,5 g. — Das Drehungsvermögen beträgt in Acetonlösung — 16,4° (0,1569 g Substanz, Gesamtgewicht 1,7229 g, $\alpha = -1,22^\circ$, spez. Gewicht 0,820). — Das Produkt schmilzt bei 136—137° (korr.) zu einer zähen Flüssigkeit. Es löst sich leicht in Essigäther, Aceton, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht auch in kaltem Alkohol, recht schwer dagegen in Äther und fast gar nicht in Petroläther. Von kochendem Wasser wird es nach vorhergehendem Schmelzen in beträchtlicher Menge aufgenommen.

Die Verseifung der Tetraacetylverbindung wird ausgeführt, um das d-Mandelamid in möglichst reinem Zustand zu gewinnen. Eine Lösung von 2,5 g Tetraacetat in 50 ccm trockenem Methylalkohol wird bei 0° mit 18 ccm bei 0° gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak versetzt und bei derselben Temperatur 3 Stunden aufbewahrt, dann die Flüssigkeit an der Wasserstrahlpumpe verdampft und der amorphe blasse Rückstand zur Entfernung des Acetamids mit 25 ccm Essigäther ausgekocht, nach dem Erkalten die Lösung abgegossen und diese Operation wiederholt. — Löst man den Rückstand in Wasser und verdunstet im Vakuum-exsiccator, so bleibt das Glucosid als amorphe, in ganz trockenem Zustand spröde Masse, die in Löslichkeit, Geschmack, Verhalten gegen Fehlingsche Lösung und Hydrolyse durch verdünnte Säuren der l-Verbindung gleicht. Sie unterscheidet sich aber davon wesentlich dadurch, daß sie mit Pyridin keine Krystalle gibt und durch Emulsin keine deutliche Hydrolyse erleidet.

l-Mandelnitril-glucosid-tetraacetat



5 g l-Mandelsäureamid-glucosid-tetraacetat werden mit 15 ccm frisch destilliertem Phosphorylchlorid übergossen und in einem Bad von 68—70° erwärmt. Beim Schütteln tritt sehr schnell klare Lösung ein. Sie wird nach 15 Minuten bei der gleichen Temperatur gehalten, dann das überschüssige Oxychlorid unter geringem Druck verdampft und der teilweise krystallinische kaum gefärbte Rückstand mit Eiswasser verrieben. Dabei fällt das Nitril als weiße, nicht deutlich krystallisierte Masse aus. Sie wird nach kurzem Stehen bei 0° abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und zur Reinigung in 20 ccm warmem Alkohol gelöst; nach Zugabe der gleichen Menge Wasser erstarrt die Flüssigkeit schnell zu einem Brei meist rosettenartig angeordneter, langer, flacher Nadeln. — Ausbeute 3,6 g oder 75% der Theorie. Das Drehungsvermögen in trockenem Essigäther beträgt $[\alpha]_D^{25} = -24,01^\circ$ (0,0501 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 0,9355, $\alpha = -0,59^\circ$, spez. Gewicht 0,9177, in $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr). — Die Substanz schmilzt bei 139—140° korr. zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie ist identisch mit dem aus natürlichem l-Mandelnitrilglucosid durch Acetylierung entstehenden Körper.

Ganz analog wird aus der d-Verbindung das d-Mandelnitril-glucosid-tetraacetat erhalten. — Ausbeute 60% der Theorie. Das Drehungsvermögen in trockenem Essigäther beträgt $[\alpha]_D^{25} = -52,4^\circ$ (0,0297 g Substanz, Gesamtgewicht 0,7421 g, spez. Gewicht 0,916, Drehung im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr $0,96^\circ$). — Die Substanz schmilzt im Capillarrohr nach sehr geringem Sintern bei 125—126° korr. Sie löst sich sehr leicht in Aceton, Essigäther, Chloroform, auch leicht in Benzol und Eisessig, schwerer in Äther und ziemlich wenig in Petroläther. Aus der nicht zu verdünnten Lösung in heißem Alkohol, von dem sie auch sehr leicht aufgenommen wird, krystallisiert sie beim Erkalten in hübschen, zentrisch vereinigten, prismatischen Nadelchen. — Von heißem Wasser wird sie in geringer Menge aufgenommen und krystallisiert daraus beim Abkühlen nach vorübergehender Trübung in mikroskopischen Nadelchen.

Verseifung des Mandelnitril-glucosid-tetraacetats mit methylalkoholischem Ammoniak. Bildung von d- und l-Mandelnitrilglucosid (Prulaurasin). 10 g l-Mandelnitrilglucosid-tetraacetat werden in 300 ccm warmem Methylalkohol gelöst und in Eiswasser gut gekühlt, so daß die Masse zu einem Krystallbrei erstarrt. Wenn weitere

45 ccm Methylalkohol, die vorher bei 0° mit trockenem Ammoniakgas gesättigt sind, zugegeben werden, so tritt beim Schütteln unter Eiskühlung in etwa 20 Minuten klare Lösung ein. — Sie wird noch 3 Stunden in Eis aufbewahrt, dann unter vermindertem Druck aus einem Bad von 30° möglichst vollständig verdampft. Der hinterbleibende farblose, dicke Sirup enthält neben Acetamid und anderen Stoffen das Mandelnitrilglucosid. Dieses läßt sich leicht als Bleiverbindung abtrennen. Zu dem Zweck wird der Rückstand in 100 ccm kaltem Wasser gelöst und mit einer frischen Mischung aus etwa 130 ccm einer 10 proz. Lösung von essigsäurem Blei und 40 ccm 14 n-Ammoniak versetzt. — Dabei fällt ein dritter farbloser amorpher Niederschlag, der abgesaugt und mit wenig stark verdünntem Ammoniakwasser gewaschen wird.

Um daraus das freie Glucosid zu gewinnen, kann man das Salz entweder durch Schwefelwasserstoff oder durch Schwefelsäure zerlegen. Will man den zweiten Weg einschlagen, so wird die Bleiverbindung in 100—150 ccm Wasser suspendiert und unter Schütteln so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis die Reaktion dauernd sauer gegen Kongofarbstoff bleibt. Schließlich wird vom schwefelsauren Blei abfiltriert und die überschüssige Schwefelsäure durch genaue Fällung mit Barytwasser entfernt. Nach abermaliger Filtration wird die farblose Flüssigkeit, welche jetzt freies Ammoniak enthält, unter stark vermindertem Druck verdampft. Bis dahin sollen alle Operationen möglichst rasch hintereinander und jedenfalls am selben Tage ausgeführt werden.

Der hinterbleibende Sirup wird nun mit 100 ccm Essigäther erwärmt, wobei großenteils Lösung eintritt, 150 ccm Äther zugegeben und die durch Schütteln möglichst geklärte Flüssigkeit abgegossen. — Nachdem man mit dem Rückstand nochmals in gleicher Weise verfährt, werden die vereinigten Auszüge durch Schütteln mit etwas reiner Tierkohle vollständig geklärt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck verjagt. Wird der Rückstand in wenig trockenem Essigäther gelöst und langsam mit Äther versetzt, so beginnt nach dem Impfen bald die Krystallisation mikroskopisch dünner, farbloser Nadelchen, und beim Stehen über Nacht erstarrt die ganze Masse zu einem farblosen Krystallbrei, der sich nach Zugabe von weiteren Mengen trockenen Äthers noch vermehrt. Schließlich wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 4,3 g oder 68% der Theorie.

Das Drehungsvermögen beträgt in Wasser $[\alpha]_D^{20} = -53,06^\circ$ (0,0254 g, Gesamtgewicht der Lösung 0,7233 g, spez. Gewicht 1,009, $\alpha = -0,94$ im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr). Schmelzpunkt 123—125.

Gewinnung von 1-Mandelnitril-glucosid und Sambunigrin aus Prulaurasin. Man löst 1 g Prulaurasin in $2\frac{1}{2}$ ccm heißem Amylalkohol, setzt 15 ccm Benzol zu und läßt in einer flachen Schale an der Luft verdunsten. — Bald beginnt die Abscheidung farbloser Nadeln, deren Menge sich langsam vermehrt, so daß die Masse nach 24 Stunden in einen dicken Brei farbloser Krystalle verwandelt ist. Sie werden mit wenig Essigäther verrieben, abgesaugt und wiederholt mit etwas Essigäther, von dem im ganzen 6 ccm verbraucht werden, nachgewaschen. — Ausbeute 0,29 g. Das Produkt besteht aus Sambunigrin.

Die Mutterlauge, welche nach Ausscheidung des Sambunigrins verbleibt, wird zur Entfernung des Essigäthers einige Stunden im Vakuumexsiccator aufbewahrt, dann der Sirup, der noch große Mengen Amylalkohol enthält, langsam mit Äther versetzt und mit einer Spur 1-Mandelnitrilglucosid geimpft. Bald beginnt die Abscheidung farbloser Krystalle, deren Menge nach 5 Stunden 0,57 beträgt. — Zur weiteren Reinigung wird in 6 ccm warmem Essigäther gelöst, mit 3 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt und wieder mit dem 1-Glucosid geimpft. — Die beim völligen Erkalten eintretende Krystallisation schreitet bei Zimmertemperatur langsam fort, so daß nach 8 Stunden 0,23 g erhalten wird.

Linamarin (Bd. II, S. 713; Bd. VIII, S. 360).

Vorkommen: Eine Probe Rangoonbohnen (*Phaseolus lunatus*) enthielt in 100 g Asche 5,4 mg HCN; drei Proben waren blausäurefrei, die drei übrigen wiesen 2,25 mg, 1,35 mg, 0,72 mg HCN in 100 g auf¹⁾. In 100 g Rangoonbohnen fand Lührig²⁾ 5—13,5 mg HCN. Bei der üblichen Zubereitung sind die Bohnen unschädlich³⁾. Die Rangoonbohne enthält 0,20% eines Glucosides, des Phaseolunatins, und ganz geringe Mengen eines Bitterstoffs, der etwa dem Lupinin der gelben Lupine gleichzustellen ist (höchstens 0,1%). Durch Kochen der Bohne

¹⁾ A. Beythien u. H. Hempel, Pharm. Centralhalle **61**, 27—29 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 456.

²⁾ Lührig, Chem.-Ztg. **44**, 166 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 654.

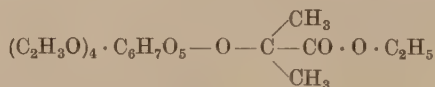
³⁾ Georg Rosenfeld, Berliner klin. Wochenschr. **57**, 269—270 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 743.

werden alle ihre Glucoside zerlegt und deren Spaltungsblausäure beseitigt¹⁾. In Rangoonbohnen 6,1—12,2 mg Cyanwasserstoff in 100 g Bohnen²⁾.

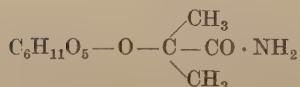
Darstellung: Der Verlauf der Synthese kann durch folgendes Schema wiedergegeben werden³⁾:



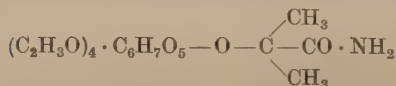
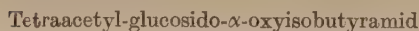
Silberoxyd



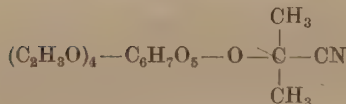
mit Ammoniak



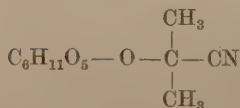
mit Essigsäureanhydrid + Pyridin



mit Phosphoroxychlorid



mit Ammoniak



Tetraacetylglucosido- α -oxyisobuttersäure-äthylester, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Zu einem Gemisch von 50 g Acetobromglucose und 80 g sorgfältig getrocknetem α -Oxyisobuttersäure-äthylester werden unter Umschütteln und gleichzeitigem Kühlen mit Eis 25 g trockenes Silberoxyd in mehreren Portionen hinzugegeben. Nachdem die anfängliche Erwärmung nachgelassen hat, wird noch zwei Stunden bei Zimmertemperatur auf der Maschine geschüttelt, bis alles Brom abgespalten ist, dann von dem Silberniederschlag abgesaugt, mit heißem Alkohol nachgewaschen und das Filtrat in die 3—4fache Menge Wasser eingegossen. Dabei fällt zuerst ein farbloses Öl aus; es erstarrt aber bald zu feinen, konzentrisch angeordneten Nadeln, die schließlich die ganze Flüssigkeit in einen dicken Brei verwandeln. Nach mehrstündigem Aufbewahren bei 0° wird abgesaugt, auf Ton getrocknet und in heißem

¹⁾ A. Jonscher, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **26**, 26—31 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 743.

²⁾ H. Serger, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **26**, 186 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 542.

³⁾ Emil Fischer u. Gerda Anger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 854 [1919].

Alkohol gelöst. Beim Versetzen mit Petroläther erhält man den Ester hübsch krystallisiert. Ausbeute 16,8 g oder 30% der Theorie. Zur Analyse wird noch einmal umkrystallisiert.

Dieses Präparat zeigt in trockenem Aceton gelöst:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-88^\circ \cdot 2.0695}{1.0.8272 \cdot 0.1961} = -11.23^\circ.$$

Der Glucosidoester schmilzt nach vorherigem geringem Sintern ziemlich scharf bei 114 bis 115° (korr.). Er löst sich leicht in Aceton, Essigäther, Chloroform, Benzol, in heißem Methyl- und Äthylalkohol, etwas schwerer in Äther und viel schwerer in Petroläther. Auch von heißem Wasser wird er erheblich gelöst. Die Lösung trübt sich beim Erkalten und scheidet beim Reiben rasch die feinen Nadeln des Esters ab.

Glucosido- α -oxyisobuttersäure, $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$. 5 g feingepulverter Tetraacetyl-glucosido- α -oxyisobuttersäure-äthylester werden mit 325 ccm 5 n-Barytlösung geschüttelt, bis nach etwa 3 Stunden Lösung eingetreten ist und dann noch 20 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nachdem der Baryt genau mit Schwefelsäure gefällt ist, wird die durch ein Ultrafilter geklärte Lösung unter vermindertem Druck verdampft. Der farblose amorphe Rückstand wird beim öfteren Verreiben mit trockenem Essigäther allmählich krystallinisch. Er wird in einem warmen Gemisch von 50 ccm trockenem Methyläthylketon und 10 ccm trockenem Methylalkohol gelöst und die Flüssigkeit auf etwa 15 ccm eingengt. Beim Erkalten scheiden sich harte konzentrische angeordnete Prismen aus, deren Menge 1,8 g oder 62% der Theorie beträgt.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-2.38^\circ \cdot 1.6307}{1.0.1631 \cdot 1.0326} = -23.06^\circ \text{ (in Wasser)}$$

Die Säure schmilzt bei 146—147° (korr.) zu einer klaren farblosen Flüssigkeit. Sie ist leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Essigester, Aceton, Methyläthylketon, Äther und Petroläther. Sie schmeckt sauer. Bei kurzem Kochen reduziert sie die Fehlingsche Lösung nicht.

Sie hat dieselbe Zusammensetzung wie die amorphe Phaseolunatinsäure, die wahrscheinlich nur unreine Glucosido- α -oxyisobuttersäure ist.

α -Oxyisobuttersäure-amid-glucosid, $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. 20 g des Glucosidesters wurden mit 200 ccm trockenem Methylalkohol versetzt und in das Gemisch unter Kühlen mit Kältemischung trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei findet rasch klare Lösung statt. Man bewahrt noch 30 Stunden bei Zimmertemperatur auf und verjagt dann den Methylalkohol unter vermindertem Druck aus einem Bad von 35°. Dabei bleibt ein zähflüssiger, farbloser Rückstand, der zur Entfernung des Acetamids mit der 20fachen Menge heißem trockenem Essigester durchgeschüttelt wird. Wenn er beim Erkalten und Reiben krystallinisch erstarrt ist, wird abgesaugt, in 80 ccm heißem Alkohol gelöst und auf etwa 40 ccm eingengt. Das α -Oxyisobuttersäure-amid-glucosid scheidet sich dann beim Impfen in mikroskopischen lanzettförmigen Nadeln aus. Ausbeute 8,2 g oder 70% der Theorie.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-1.22^\circ \cdot 2.0557}{1.0.1017 \cdot 1.0136} = -24.32^\circ \text{ (in Wasser)}$$

Das Amidglucosid schmilzt nach schwachem Sintern bei 166—167° (korr.) zu einer von Bläschen erfüllten farblosen Flüssigkeit. Es löst sich leicht in Wasser, Methylalkohol und Eisessig, ferner in heißem Alkohol, dagegen fast gar nicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Es reduziert die Fehlingsche Lösung beim kurzen Kochen nicht. Von Emulsin (aus Mandeln) wird es ebenso wie das Linamarin recht langsam hydrolysiert.

Solange man keine Impfkristalle besitzt, ist es schwierig, das rohe Amidglucosid zur Krystallisation zu bringen. Man tut dann besser, den Umweg über das schwerer lösliche und leichter krystallisierende Tetraacetat zu nehmen.

Tetraacetat des α -Oxyisobuttersäure-amid-glucosids $(C_2H_5O)_4C_6H_7O_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2CO \cdot NH_2$. Es läßt sich leicht bereiten aus dem rohen Gemisch von Amidglucosid und Acetamid.

Hat man z. B. 20 g Tetraacetyl-glucosido-isobuttersäureester in der vorher beschriebenen Weise mit Ammoniak behandelt und den Methylalkohol verdampft, so nimmt man den sirupösen Rückstand zunächst, um den Rest des eingeschlossenen Lösungsmittels zu entfernen, in nicht zu wenig trockenem Pyridin auf und verdampft wiederum. Dann wird mit 40 ccm

Pyridin und der gleichen Menge frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid versetzt, die beim Umschütteln auftretende Erwärmung durch Eiskühlung gemäßigt und das klare Gemisch bei Zimmertemperatur 24 Stunden aufbewahrt. Beim Eingießen der gelben Flüssigkeit in 350—400 ccm Eiswasser fällt eine geringe Menge farblosen Öles aus, das beim Reiben sofort krystallinisch erstarrt, und bei längerem Stehen bei 0° erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit konzentrisch angeordneten farblosen Nadeln. Nach einigen Stunden wird abgesaugt, mit eiskaltem Wasser nachgewaschen und aus 250 ccm heißem Wasser umgelöst. Ausbeute an reinem, krystallisiertem Präparat 11,8 g oder 63% der Theorie, berechnet auf den angewandten Glucosidoester.

Selbstverständlich kann man für die Operation auch das wie zuvor beschrieben isolierte krystallinische α -Oxyisobuttersäure-amidglucosid benutzen. Man verwendet dann für die Acetylierung auf 10 g je 20 ccm trockenes Pyridin und destilliertes Essigsäureanhydrid. Die Lösung bleibt 24 Stunden stehen, wobei sie in der Regel krystallinisch erstarrt. Die weitere Verarbeitung geschieht wie oben, und die Ausbeute ist fast die gleiche.

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{-1.68^\circ \cdot 2.4363}{1 \cdot 0.8235 \cdot 0.2371} = -20.96^\circ \text{ (in Aceton).}$$

Das Amidacetat schmilzt nach geringem Sintern gegen 159° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Es wird leicht gelöst von Methylalkohol, Aceton, Essigester, Chloroform und warmem Benzol, viel schwerer von heißem Wasser und nur wenig von Äther und besonders Petroläther. Durch Lösen in warmem Alkohol und Zugabe von Wasser erhält man es in gut ausgebildeten sechseckigen Tafeln.

Tetraacetyl-linamarin, $(C_2H_3O)_4C_6H_7O_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2CN$. Wenn 5 g Amid-glucosid-tetracetat mit 15 ccm frisch destillierten Phosphoroxchlorid vermischt werden, erfolgt zunächst Lösung, die aber bald wieder zu einem Brei farbloser Nadeln erstarrt. Beim Erwärmen in einem Bad von 65—68° tritt rasch von neuem Lösung ein. Man bewahrt noch 20 Minuten bei derselben Temperatur und verdampft dann den größten Teil des Oxychlorids unter stark vermindertem Druck aus einem Bad von 35—45°. Um auch den Rest des Oxychlorids zu zerstören, verreibt man den meist farblosen und größtenteils krystallinischen Rückstand mit Eiswasser. Dabei erstarrt er völlig zu einer farblosen Masse, die nach einstündigem Aufbewahren bei 0° abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Nach dem Trocknen auf Ton wird in 25 ccm heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich konzentrisch angeordnete, lange Nadeln ab. Ausbeute 3,1 g oder 64% der Theorie.

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{-0.895^\circ \cdot 2.3048}{1 \cdot 0.2335 \cdot 0.8290} = -10.66^\circ \text{ (in trockenem Aceton).}$$

Das Tetraacetyl-linamarin schmilzt bei 140—141° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Es ist leicht löslich in Aceton, Essigäther, Chloroform, Eisessig, Benzol, warmem Äthyl und Methylalkohol, schwerer in Äther und recht schwer in Petroläther.

Verwandlung des Tetraacetats in Linamarin, $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2CN$. 3 g Acetyl-linamarin werden in 100 ccm trockenem Methylalkohol warm gelöst, dann wieder in Eis gekühlt, wobei die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Nun werden 20 ccm bei 0° gesättigtes methyllkoholisches Ammoniak zugegeben und das Gemisch unter Eiskühlung geschüttelt, bis nach 20—30 Minuten eine klare farblose Lösung entstanden ist. Man bewahrt sie noch 5 Stunden bei Zimmertemperatur auf und verdampft dann unter geringem Druck aus einem Bad von 35° zum Sirup. Beim Erkalten und Aufbewahren im Vakuumexsiccator wird er zum größten Teil fest. Er ist in der Hauptsache ein Gemisch von Glucosid und Acetamid. Um letzteres zu entfernen, wird mit 30 ccm trockenem heißem Essigäther verrieben und nach dem Erkalten abgesaugt. Löst man das amorphe Rohprodukt in 50 ccm trockenem Essigäther, so krystallisiert das Linamarin beim Erkalten und Reiben in feinen Nadeln. Ausbeute 1 g oder 56% der Theorie.

Das synthetische Glucosid schmilzt bei 141—142° (korr. 142—143°). Es löst sich leicht in Wasser, auch recht leicht in kaltem Alkohol und heißem Aceton, schwerer in heißem trockenem Essigäther, sehr wenig in Äther, Benzol, Chloroform und recht wenig in Petroläther. Bei kurzem Kochen reduziert es die Fehling'sche Lösung nicht.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-0.87^\circ \cdot 2.1446}{1 \cdot 1.007 \cdot 0.0637} = -29.1^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Physiologische Eigenschaften: Bei der Einwirkung von Mandelemulsin auf Linamarin beträgt nach einem Tage die Menge des Zuckers etwa 5% und nach 7 Tagen 17—20% der theoretischen Menge. Es ist aber möglich, daß ein kleiner Teil der Blausäure mit dem Zucker zu Glucoheptonsäure vereinigt, so daß der Wert für den Grad der Hydrolyse zu klein gefunden wird. Viel schneller als Emulsin wirkt die in *Phaseolus lunatus* erhaltene Phaseolunataase auf das Linamarin. Die Menge des Zuckers entspricht nach 22 Stunden 45%, nach 6 Tagen 63% der Theorie¹⁾.

Durch längeres Kochen mit Chymosin, Pepsin, Ptyalin und Speichel wird das Glucosid nicht gespalten²⁾.

Nicht näher bekannte cyanhaltige Glucoside.

Nachweis: Um Cyanwasserstoffsäure durch Bildung von Oxaluramid durch gleichzeitige Einwirkung mit Ammoniak auf Alloxan in den natürlichen cyanhaltigen Glucosiden nachzuweisen, wird ein Alloxanreagens benutzt, hergestellt durch gelindes Erhitzen einer Mischung von 1 g reiner Harnsäure, 1 ccm Salpetersäure ($D = 1,39-1,40$) und 1 ccm Wasser bis zur völligen Klärung, dann Zusatz von 50 ccm Wasser. Man läßt die zu prüfende Substanz in einem engen kurzen Röhrchen einige Stunden nach Verreiben mit etwa dem gleichen Gewicht Wasser stehen, bedeckt dann die Öffnung des Gläschens mit einem Objektträger, in dessen Mitte man ein Tröpfchen des vorher mit Ammoniak alkalisch gemachten Alloxanreagens gebracht hat. Bei Gegenwart von Cyanwasserstoffsäure tritt meist nach einigen Minuten Färbung durch Bildung von Oxaluramid in sternförmigen Krystallen auf. Noch empfindlicher ist die Reaktion bei Verwendung von Pyridin statt Ammoniak, dann treten bündelförmige Krystalle auf. Häufig nimmt die Mischung eine rote Färbung auf unter Bildung von Murexid³⁾.

Vorkommen: In den Blättern von *Cystopteris alpina* Desv.; wird durch ein emulsinartiges Enzym gespalten, wobei HCN und Benzaldehyd entsteht. Das Glucosid gehört zur Gruppe des Amygdalins⁴⁾.

22 amerikanische Gräser wurden auf die Gegenwart von Cyanwasserstoffsäure untersucht. In *Tridens flavus*, *Panicularia nervata*, *Panicularia grandis* und *Panicularia canadensis* wurde HCN nachgewiesen. — *Stipa Vaseyi*, ein als giftig betrachtetes Gras enthält kein HCN⁵⁾.

Blätter von *Sorghum vulgare* mit *Narcotica* behandelt, liefern bei der Autolyse mehr Blausäure und enthalten mehr nicht in Glucosidform vorkommende Blausäure als ohne diese Behandlung. Es handelt sich um vermehrte enzymatische Bildung von Glucosiden. Das aus chloroformierten Blättern gewonnene Fermentpulver ist gegenüber Amygdalin 20 mal wirksamer. Auch das Erfrieren der Blätter führt zu einer vermehrten Ausbeute an HCN⁶⁾.

Aus 100 g in voller Blüte befindlichen, fast schon fruchttragenden *Isopyrum fumarioides* L. wurden 0,249 g HCN, aus 100 g grünen Früchten 0,115 g HCN gewonnen⁷⁾.

In den Samen von *Schleichera trijuga* befindet sich ein Blausäure absaltendes Glucosid⁸⁾.

In den Samen der *Sapindaceae Schleicheria trijuga* Willd. kommt freie Blausäure nicht vor, hingegen eine Blausäureverbindung, die jedenfalls überhaupt kein Glucosid ist⁹⁾.

In *Linaria minor* Desf. 0,05832 g Blausäure für 100 g frische Pflanze¹⁰⁾.

Die Rangoonbohne enthält außer Phaseolunatin ganz geringe Mengen eines Bitterstoffs, der etwa dem Lupinin der gelben Lupine gleichzustellen ist (höchstens 0,1%)¹¹⁾.

¹⁾ Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **52**, 854—868 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 517.

²⁾ A. Vürtheim, Chem.-Ztg. **44**, 635 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, IV, 540.

³⁾ G. Denigès, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **84**, 309—310 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, II, 624.

⁴⁾ Marcel Mirande, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **167**, 695—696 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 747.

⁵⁾ Carl L. Alsberg u. Otis F. Black, Journ. of Biolog. Chem. **21**, 601 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 842.

⁶⁾ J. J. Willaman, Journ. of Biolog. Chem. **29**, 37—45 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 777.

⁷⁾ Marcel Mirande, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **165**, 717—718 [1917]; Chem. Centralbl. **1918**, I, 274.

⁸⁾ Nagendra N. Sen-Gupta, Journ. Soc. Chem. Ind. **39**, 88—91 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, III, 200.

⁹⁾ L. Rosenthaler, Schweiz. Apoth.-Ztg. **58**, 17—20 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 338.

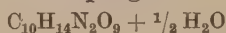
¹⁰⁾ Médéric Gard, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **81**, 621—622 [1918]; Chem. Centralbl. **1919**, I, 92.

¹¹⁾ A. Jonscher, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **26**, 26—31 [1920]; Chem. Centralbl. **1920**, II, 743

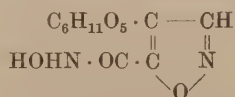
Ornithopus compressus (ohne Früchte) enthält 0,02808 g, *Ornithopus perpusillus* mit Früchten: 0,01296 g HCN pro 100 g frischer Substanz. — Die Cyanwasserstoffsäure wird durch ein Enzym in Freiheit gesetzt, letzteres ist aber verschieden von Emulsin¹⁾.

Die Blätter von *Cornus sanguinea* L. enthalten keine Blausäure. — Das bisher nur in seltenen Fällen bekannte gleichzeitige Vorkommen von HCN und Saponin in der gleichen Pflanze läßt darauf schließen, daß zwischen dem Vorkommen beider Gruppen von Stoffen eine Regelmäßigkeit nicht besteht²⁾.

Hiptagin.



Hiptagin ist als Glucosidäther eines Isoxazolderivates aufzufassen:



Vorkommen: Wurde zuerst von Ritsema in der Wurzelrinde des zur Familie der Malpihiaceen gehörigen Strauches *Hiptage Madablota* Gärt. gefunden.

Darstellung: Das Glucosid wird aus der Wurzelrinde durch Ausziehen mit Aceton oder besser mit Essigäther in einer Ausbeute von 8% gewonnen. (Die Rinde der Zweige geben nur 1% Hiptagin.)

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Emulsin nicht gespalten.

Eigenschaften: Seidenartige feine Nadeln aus 50proz. Alkohol von neutraler Reaktion (gegen Lakmus). Schmelzpunkt 110°, unter Wasserabspaltung. Leicht löslich in Aceton, Phenol, Pyridin; ziemlich löslich in Essigester; unlöslich in Chloroform, Äther, Benzin, Petroläther, Tetrachlormethan, Wasser, verdünnter Salzsäure. $[\alpha]_D = +3,5^\circ$ in 5proz. Lösung in Aceton.

Hiptagin wird durch Einwirkung verdünnter Säure oder Alkalien neben Glucose in ein nicht faßbares Zwischenprodukt Hiptagenin gespalten. Durch Einwirkung von Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur geht Hiptagin in Hiptageninsäure über. Gibt auch in wässriger Acetonlösung mit FeCl_3 -keine Farbenreaktion.

Derivate: **Hiptageninsäure** $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_4$, aus Hiptagin in Aceton mit 25proz. Salzsäure. Nadeln oder abgeplattete Krystalle. Schmelzpunkt 68°, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton. Einbasische Säure, $k = 1,20 \cdot 10^{-4}$. Durch Einwirkung von Alkalien tritt schon in der Kälte eine lebhafte Zersetzung unter Auftreten von Blausäure, Ameisensäure und Säuren von Salpetriger Säure auf.

Silbersalz, wasserfreie leichtgraue Nadeln, wenig löslich in Wasser.

Bleisalz, weiße wasserfreie Nadeln, wenig löslich in Wasser, zersetzt sich rasch beim Erhitzen.

Zinksalz, perlmutterartige Blättchen, ziemlich löslich in Wasser³⁾.

Sinigrin (Bd. II, S. 714; Bd. VIII, S. 361).

Nachweis: Die Reaktion zum Nachweis des Myrosins sowie die Osmiumsäure-, Permanganatsäure- und Silberreaktion im Rettich dürften sämtlich auf einen Körper bezogen werden, auf das Sinigrin. Die Richtigkeit dieser Annahme vorausgesetzt, wird die Lokalisation dieses Glucosids im Rettich an der Hand dieser Reaktionen besprochen⁴⁾.

Physiologische Eigenschaften: Wird von den beiden Ricinuslipasen (Jalanderschen und Falk-Nelsonschen), durch die Extrakte aus Robinienrinde und Robiniensamen, durch Urease, durch die Phasine der weißen, schwarzen und grünen Sojabohnen, durch die Phasine

¹⁾ M. Gard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **161**, 10 [1915]; Chem. Centralbl. **1915**, II, 794.

²⁾ L. Rosenthaler, Schweiz. Apoth.-Ztg. **59**, 465—469 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1247.

³⁾ K. Gorter, Bull. de Jard. Bot. [3] **2**, 187—202 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 92.

⁴⁾ Kuno Peche, Berichte d. Deutsch. bot. Gesellschaft **31**, 458—462 [1914]; Chem. Centralbl. **1914**, II, 270.

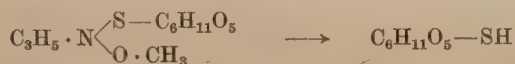
von Phaseolus Mungo und Phaseolus Max, durch die Enzyme der Erberbse und Erdnuß, durch den Samenauszug aus Datura Stramonium nicht gespalten¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ein Präparat der Firma Merck, das offenbar nicht absolut rein war, zeigte $[\alpha]_D^{20} = -16,89^\circ$ ($l = 2$, $c = 4,736$, $\alpha = -1,60^\circ$). — Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol war das Präparat farb- und geruchlos, schmolz bei 127° , und die wässrige Lösung gab mit Bariumchlorid keine Trübung. — Jetzt war die Drehung: $[\alpha]_D^{27} = -17,62^\circ$ ($l = 2$, $c = 5,22$, $\alpha = -1,84^\circ$)²⁾.

Wilhelm Schneider und Fritz Wrede²⁾ ist es gelungen, die Thioglucose als Silberverbindung aus dem Einwirkungsprodukt von Kaliummethylat auf Sinigrin zu erhalten. — Damit ist der strikte Beweis dafür geführt, daß im Sinigrin der Zucker wirklich, wie die Gadamersche Formel erfordert, am Schwefel haftet. — Das Kaliummethylat wirkt demnach tatsächlich wenigstens teilweise im Sinne der nachstehenden Gleichung:



Das primär entstehende Thiourethanglucosid zerfällt jedoch alsbald unter Bildung von Thioglucose:



Auch bei der Behandlung einer methylalkoholischen Sinigrinlösung mit Ammoniakgas konnte die Entstehung von Thioglucose aus dem Glucosid festgestellt werden.

Einwirkung von Kaliummethylat auf Sinigrin. Isolierung des Thioglucose-silbers. 6 g krystallisiertes Sinigrin (Merck) werden in 100 ccm über Natrium frisch destilliertem Methylalkohol unter Erwärmen gelöst. In die kochende Flüssigkeit wird eine Lösung von 0,564 g Kaliummetall in 10 ccm abs. Methylalkohol gegeben. Sofort scheiden sich erhebliche Mengen von Kaliumsulfat aus. Die Reaktionsflüssigkeit wird noch etwa 1 Minute lang im Kochen erhalten, dann läßt man abkühlen und filtriert vom Kaliumsulfat ab. Das hellbraune Filtrat wird im Vakuum stark eingengt und aus dem Rückstand der Rest des gelöst gebliebenen Kaliumsulfats durch Zusatz von 500 ccm abs. Äthylalkohol gefällt. Es wird wieder abfiltriert und eine wässrige ammoniakalische Silberlösung, bereitet aus 0,5 g Silbernitrat, zugefügt. Das Silbersalz der Thioglucose fällt sofort in hellgelben amorphen Flocken aus, die sich unter der Flüssigkeit allmählich braun färben. Nach dem Absitzen wird dekantiert, abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Die Ausbeute an dem zuerst über Phosphorpentoxyd, dann im Vakuum bei der Temperatur des Chloroformdampfes getrockneten Präparate betrug 0,45 g. Es löst sich leicht in kaltem Wasser auf, die Lösung zersetzt sich jedoch beim Erwärmen unter Bildung von Schwefelsilber und Silberspiegel. Im übrigen gleicht das aus Sinigrin gewonnene Thioglucosesilber durchaus in seinen Eigenschaften den durch Zerfall der synthetischen Thiourethanglucoside darstellbaren Präparaten. Nur in seiner Zusammensetzung unterscheidet es sich ein wenig von jenem, insofern als der Silbergehalt etwas zu hoch gefunden wird. Es mag dies daran liegen, daß das amorphe Salz diesmal eine silberreichere Verunreinigung, wie etwa Senfölsilbersulfat oder Silbersulfat, adsorbiert mitgerissen hat. Es gelang auch nicht, durch Lösen in Wasser und Wiederausfällen mit alkoholischen Ammoniak oder durch Zersetzen mittels Schwefelwasserstoffes und Wiederbildung mit ammoniakalischer Silberlösung, ein Präparat mit wesentlich niedrigerem Silbergehalt zu gewinnen. Immerhin durften die Analysendaten sowie die gesamten Eigenschaften genügen, um zu beweisen, daß auf dem beschriebenen Wege aus dem Sinigrin die gleiche, als Silbersalz der Thioglucose aufzufassende Verbindung erhältlich ist.

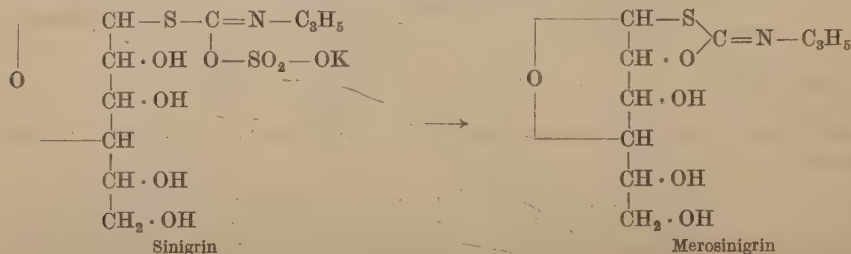
Auch nach Behandlung einer methylalkoholischen Sinigrinlösung mit trockenem Ammoniakgas während 24 Stunden bei Zimmertemperatur konnte mit ammoniakalischer Silberlösung die Entstehung von Thioglucose positiv nachgewiesen werden.

Bei der Einwirkung von Kaliummethylat findet nur zu einem Teile unter intermediärer Bildung eines Thiourethanglucosids statt, denn aus dem Reaktionsprodukt konnte ein schön krystallisierendes Produkt isoliert werden, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{11}H_{15}O_5NS$ ausgedrückt wird, sich also vom Sinigrin nur durch die Abwesenheit des Kaliumbisulfatmole-

¹⁾ Iwan L. Wakulenko, Landwirtschaftl. Versuchsstat. **82**, 313—391 [1913]; Chem. Centralbl. **1914**, I, 1959.

²⁾ Wilhelm Schneider u. Ludwig A. Schütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **47**, 2637 [1913].

küls unterscheidet. Die Verbindung wurde von den Entdeckern Merosinigrin genannt. — Das Merosinigrin dreht stark nach rechts, enthält demnach den Zuckercomplex des Sinigrins, ist jedoch im Gegensatz zu diesem Glucosid außerordentlich beständig. Sein Schwefelatom wird beim Kochen mit alkoholischer Bleilösung nicht abgespalten, auch durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es nicht zerlegt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das Merosinigrin einen schwefelhaltigen Ringcomplex in seinem Molekül aufweist, an dessen Zustandekommen das Glucosemolekül beteiligt ist. — Dementsprechend liefert das Merosinigrin ein wohldefiniertes Triacetylderivat, enthält also nur drei freie Glucose-Hydroxyle. Wahrscheinlich besitzt es demnach eine durch folgende Formel auszudrückende Konstitution, die sich aus der Gadamerschen Formel für das Sinigrin zwanglos erklären läßt.



Merosinigrin.



Konstitution siehe oben.

Darstellung: Aus der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit, die bei der Einwirkung von Kaliummethyolat auf Sinigrin erhalten und, wie vorstehend beschrieben, von der entstandenen Thioglucose befreit wird, läßt sich ein weiteres, in einer Nebenreaktion gebildetes Abbauprodukt des Sinigrins gewinnen. Das Filtrat vom Thioglucosesilber wird durch Zusatz einer wässrigen Kochsalzlösung vom überschüssigen Silber befreit, durch Kieselgurfilter filtriert und im Vakuum bei niedriger Temperatur zum dicken Sirup eingedampft. Der Sirup wird in wenig Wasser gelöst und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther entfernt eine geringe Menge eines braunen Öles, das nicht die Eigenschaften eines Allylurethans oder eines Iminokohlensäureesters besitzt und infolge seiner sehr geringen Menge nicht weiter untersucht wurde. Die wässrige ausgeätherte Flüssigkeit wird wieder unter vermindertem Druck möglichst vollständig eingedunstet und der sirupöse Rückstand mit trockenem Essigester etwa 1 Stunde lang ausgekocht. Darauf wird die nur wenig gefärbte Essigesterlösung filtriert und auf wenige Kubikzentimeter eingeeengt.

Beim Erkalten scheiden sich kleine derbe Krystallaggregate ab, die sich nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Essigester in farblose feine Nadeln vom Schmelzpunkt 192° (unkorr.) verwandeln. Die Ausbeute betrug höchstens 11% vom angewandten Sinigrin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung des Sinigrins, vermindert um dessen Gehalt an Kaliumbisulfat. Das Merosinigrin löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Essigester und Chloroform, schwer in Äther und Benzol. Von Lignoïn wird es nicht gelöst. Bemerkenswerterweise ist es optisch sehr stark rechtsdrehend im Gegensatz zu dem linksdrehenden Sinigrin. Mit alkalischer Bleilösung gekocht, liefert das Merosinigrin keine Schwärzung. Fehlingsche Lösung wird von ihm nicht verändert, auch nicht nach vorausgehendem längeren Kochen mit verdünnten Säuren. Nach 4stündigem Erhitzen mit 10proz. Schwefelsäure im Rohr auf 120° ist noch keine Zersetzung des Merosinigrins zu bemerken, erst beim Erhitzen auf 160° tritt eine Zerstörung seines Moleküls durch die Säure ein unter Bildung von Huminsubstanzen und Caramelgeruch. Zur optischen Bestimmung diente die Lösung in Wasser.

Für $c = 5,441$ wurde beobachtet im 1-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht $\alpha = +8,12^\circ$. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +149,2^\circ$.

Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid liefert das Merosinigrin ein Triacetylderivat. 0,18 g Merosinigrin werden mit 0,5 g entwässertem Natriumacetat in 5 g Essigsäureanhydrid $1/2$ Stunde lang gekocht. Darauf wird in kochendes Wasser eingegossen und nach dem Erkalten mit krystallisierter Soda neutralisiert, wobei sich der Acetylkörper abscheidet. Er wird in

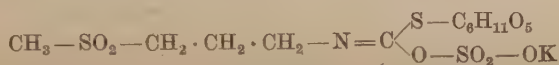
Äther aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Trocknen über Chlorcalcium eingedampft. Es hinterbleibt ein dickliches Öl, das durch Wiederauflösen in etwas Äther und sehr langsames Verdunsten des Äthers in krystallisierte Form übergeführt werden kann.

Glucocheirolin.¹⁾

Zusammensetzung: $C_{11}H_{20}O_{11}NS_3K + H_2O$.

Ist ein vollkommenes Analogon des Sinigrins (myrsonsäures Kalium). — Durch das in den Cruciferen verbreitete Enzym Myrosin wird es glatt unter Bildung von Cheirolin zerlegt. — Beim Kochen in salzsaurer Lösung in Anwesenheit von Bariumchlorid spaltet es allmählich quantitativ ein Molekül Schwefelsäure ab und mit Silbernitrat liefert es in wässriger Lösung unter Abspaltung zu einem Molekül Glucose eine dem Senfölsilbersulfat analoge Silberverbindung. — Diese Verbindung krystallisiert nach der Zusammensetzung $C_5H_9O_2NS_2 \cdot Ag_2SO_4 + H_2O$ und liefert beim Kochen mit wässrigen Lösungen von Chloriden glatt Cheirolin.

Auf Grund aller dieser Reaktionen kann man dem Glucocheirolin eine analoge Konstitution zuweisen, wie sie Gadamer für das Sinigrin wahrscheinlich gemacht hat und die sich durch die Formel:



wiedergeben läßt.

Darstellung: Zur Gewinnung von rohem Glucosid werden gepulverte Goldlacksamen mittels über Natrium destillierten Alkohols ausgekocht und die Extraktion bis zur Erschöpfung des Samenpulvers ausgedehnt. Es wird mit einer bestimmten Menge Alkohol so lange extrahiert, bis der Extrakt in der Siedehitze eben eine Trübung aufweist. Darauf wird die Extraktion mit einer neuen gleichgroßen Alkoholmenge fortgesetzt, bis auch diese heiß gesättigt ist und so fortgefahren, bis keine Sättigung des Extraktionsmittels auch bei lange ausgedehnter Extraktion zu erzielen ist. Die Extrakte scheiden das rohe Glucosid beim Erkalten als hygroskopische Pulver ab, die zunächst einzeln gesammelt und auf ihren Gehalt an Kalium, Schwefel und Stickstoff geprüft werden. Die Ausbeuten und Zusammensetzungen der einzelnen Fraktionen ergeben sich aus folgender Tabelle:

240 g entfetteter und getrockneter Samen (= etwa 370 g frischem Samen) extrahiert mit je 1600 ccm abs. Alkohol.

Fraktion	Extraktions- dauer Std.	Ausbeute g	K %	S %	N %	K : S : N
I.	4 $\frac{1}{2}$	4,4	2,72	8,16	3,24	1 : 3,66 : 3,01
II.	12	3,6	4,53	13,00	2,44	1 : 3,50 : 1,50
III.	17	3,0	5,90	14,96	3,00	1 : 3,09 : 1,42
IV.	24	1,7	6,46	16,14	2,75	1 : 3,05 : 1,22
V.	29	1,6	7,00	16,37	3,14	1 : 2,85 : 1,25
VI.	48	1,1	7,28	15,02	2,78	1 : 2,52 : 1,27
VII.	56	0,2	15,20	—	—	—

Bei den schwefelreichsten Fraktionen IV, V und VI nähert sich das Verhältnis der 3 Elemente Kalium, Schwefel und Stickstoff auch schon auffällig dem im reinen Glucosid, wie früher auseinandergesetzt, zu erwartenden 1 : 3 : 1. Es ist also auch anzunehmen, daß sie erheblich reicher an Glucosid sind.

Auch zur Darstellung größerer Mengen des Rohglucosids eignet sich das beschriebene Verfahren gut (im Laufe der Arbeit wurden insgesamt etwa 10 kg entfetteten Samens verarbeitet). Nur muß man bei Verwendung großer Extraktionsapparate (die bis zu 1 kg Samen auf einmal fassen) wegen der Schwerlöslichkeit des Glucosids in Alkohol dafür sorgen, daß die vom Alkohol durchdrungene Samenmasse durch eine geeignete Heizvorrichtung immer auf einer Temperatur erhalten wird, die nicht wesentlich unter dem Siedepunkt des Alkohols liegt.

¹⁾ Wilhelm Schneider u. W. Lohmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 2954 [1912]; — Wilhelm Schneider u. Ludwig A. Schütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 2634 [1913].

41 g rohes Glucosid (Gemisch verschiedener Fraktionen) werden in 1 l Wasser 15 Minuten mit 50 g Bleioxyd geschüttelt. Das etwas heller gefärbte Filtrat wird mit Bleiessiglösung versetzt, bis eine Probe auf weiteren Zusatz keine sofort auftretende Trübung mehr gibt. Es wird rasch vom gelben Bleisalz-niederschlag abgesaugt, das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und die Lösung im Vakuum vom Schwefelwasserstoff befreit. Die nur wenig gefärbte, schwach essigsäure Lösung wird jetzt mit Kalilauge vorsichtig genau neutralisiert und im Vakuum auf etwa 100 ccm eingeeengt. Diese konzentrierte Glucosidlösung wird in 2 l abs. Alkohol langsam unter kräftigem Umschütteln eingetropft. Dabei scheidet sich das Glucosid in gelblichen amorphen Flocken ab, deren Menge 23,8 g beträgt. 20 g des trockenen zerriebenen Pulvers werden nun in 2 kg siedendem 90 proz. Alkohol allmählich eingetragen und die trübe Lösung 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Die hiernach klar gewordene Lösung wird heiß von einem am Boden haftenden, im wesentlichen aus Traubenzucker bestehenden Harz abfiltriert, worauf sich bei langsamem Erkalten auf Zimmertemperatur alsbald das Glucosid zunächst als ölige Emulsion abscheidet, die nach einiger Zeit — wenn nötig — nach Animpfen krystallisiert. Die gelblichen Krystalle werden in gleicher Weise noch einmal aus 1,5 kg 90 proz. Alkohol unter Beifügung von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Es werden so 8,3 g völlig farblose Krystalle erhalten. Aus den alkoholischen Mutterlaugen lassen sich durch Einengen und abermaliges Umkrystallisieren noch weitere 2 g gewinnen. Die Verwendung von Tierkohle zur Entfärbung des Präparates ist unbedenklich, wenn man nicht lange mit ihr kocht; die wässrige Lösung des so gereinigten Präparates bleibt auf Zusatz von Bariumchlorid in der Kälte auch bei längerem Stehen völlig klar.

Physiologische Eigenschaften: Aus 500 g weißem Senfsamen wurde nach dem Verfahren von Will und Laubenheimer¹⁾ 1 l einer wässrigen Enzymlösung hergestellt.

2,45 g Glucocheirolin wurden darauf in 200 ccm Wasser gelöst und unter Zusatz von 3 g frisch gefälltem Calciumcarbonat mit 20 ccm ölicher Myrosinlösung versetzt. Die Mischung blieb 5 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wurde dann auf 50° angewärmt und warm vom Calciumcarbonat filtriert. Das Filtrat wurde nach Zusatz von krystallisiertem Ammoniumsulfat mehrfach mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Ätherextrakte über Kaliumcarbonat getrocknet. Der Äther hinterließ beim Abdunsten 0,78 g reines krystallisiertes Cheirolin vom Schmelzpunkt 48°. Die Ausbeute beträgt 87% der theoretischen, ein Betrag, der mit dem Gadamer'schen Befund beim Sinigrin, wo 48% Ausbeute an Allylsenfölen erhalten wurden²⁾, gut in Übereinstimmung steht.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Glucocheirolin krystallisiert mit einem Molekül Krystallwasser, das ähnlich wie im Sinigrin sehr fest haftet und erst nach mehrtägigem Erhitzen im Vakuum von 15 mm über Phosphorpentoxyd auf 98° (Wasserdampf) entweicht. Das Glucosid krystallisiert aus 90 proz. Alkohol in farblosen Nadelchen, die dann kaum noch hygroskopisch sind und bei 158—160° schmelzen. Es ist in Gegenwart zu dem bitter schmeckenden Sinigrin völlig geschmacklos. In Wasser löst es sich spielend leicht, in abs. Alkohol nur in der Siedehitze spurenweise. In allen anderen Solvenzien löst es sich nicht. Es ist optisch linksdrehend, und zwar ist in wässriger Lösung $[\alpha]_D^{25} = -21,09^\circ$ bis $21,56^\circ$.

Einwirkung von Silbernitrat auf Glucocheirolin. 0,7389 g Glucocheirolin werden in etwa 30 ccm Wasser mit 5 g einer 20 proz. Silbernitratlösung versetzt. Nach etwa 2 Minuten beginnt die Abscheidung eines weißen, mikrokristallinen Niederschlages, der sich langsam vermehrt. Nach 10 Stunden wird von der klaren überstehenden Lösung abfiltriert. Im Filtrat läßt sich Glucose mit Hilfe von Phenylhydrazin als Glucosazon (Schmelzpunkt 205°) nachweisen. Die Menge des abgeschiedenen Silbersalzes beträgt 0,7416 g (berechnet 0,7590 g). Die Verbindung ist im Gegensatz zum Allylsenfölsilbersulfat in kaltem Wasser etwas, in kochendem beträchtlich löslich. Läßt man das Silbernitrat auf eine verdünntere Lösung des Glucosids einwirken, so entsteht zunächst gar keine Abscheidung, sondern die Lösung erstarrt bei ruhigem Stehen nach etwa 3—5 Stunden zu einer vollkommen gleichmäßigen, durchsichtigen, schwach opalisierenden Gallerte. Überläßt man die Gallerte ruhig sich selbst, so bilden sich in ihr allmählich einzelne Kryställchen, die als Zentrum für weitere Krystallisation dienen, indem sie die Gallerte in ihrer Nachbarschaft sozusagen aufzehren. Nach etwa einem Tage ist die Gallerte völlig verschwunden unter einer klaren wässrigen Flüssigkeit.

Das krystallisierte Cheirolinsilbersulfat bildet feine federförmige Nadelchen, die ebenso wie das aus konzentrierteren Lösungen erhaltene mikrokristalline Pulver sich bei 154° unter

¹⁾ Will u. Laubenheimer, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **199**, 163 [1879].

²⁾ Gadamer, *Archiv d. Pharmazie* **235**, 57—63 [1897].

Schwärzung zersetzen. Es ist recht beständig, nur im direkten Sonnenlicht färbt es sich allmählich violett, dann schwarz. Ebenso wie das Allylsenfölsilbersulfat enthält es 1 Mol. Krystallwasser. Die Zusammensetzung des mikrokristallinisch abgeschiedenen ist dieselbe wie der Krystalle.

$C_5H_9O_6NS_3Ag + H_2O$. Ber. S 18,90, Ag 42,39

Gef. I S 19,11, Ag 42,56

Gef. II S 18,98, Ag 42,30

Das Cheirolin-Silbersulfat löst sich sehr leicht in Ammoniak; eine Ammoniakdoppelverbindung, wie sie aus dem Allylsenfölsilbersulfat erhalten wurde, scheidet sich aus dieser Lösung jedoch nicht aus, vermutlich ist sie in diesem Falle leicht löslich. Die ammoniakalische Lösung zersetzt sich allmählich unter Schwärzung.

Beim Kochen mit wässrigen Chloridlösungen wird aus dem Cheirolin-silbersulfat glatt Cheirolin gebildet.

Der durch Silbernitrat aus dem Glucocheirolin abgespaltene Traubenzucker wird auf polarimetrischem und auf maßanalytischem Wege im Filtrat vom Cheirolin-silbersulfat quantitativ bestimmt. Z. B. 0,8714 g Glucosid werden in 30 ccm Wasser wie vorher mit Silbernitrat behandelt. Das Filtrat vom Silbersalz wird auf wenige Kubikzentimeter eingengt und von geringen Mengen erneut ausgeschiedenen Silbersalzes abfiltriert. Diese Lösung wurde im Meßköhlchen bei 15° auf 20 ccm mit Wasser aufgefüllt und ihr Drehungsvermögen bei 25° bestimmt. Es wurde im 2-dm-Rohr beobachtet $\alpha = +1,68^\circ$. Theoretisch berechnen sich aus der angewandten Glucosidmenge 0,3167 g d-Glucose. Für die demnach vorliegende Konzentration berechnet sich die spezifische Drehung des Traubenzuckers zu $[\alpha]_D^{25} = +53,04^\circ$, was gut mit dem spezifischen Drehungsvermögen der d-Glucose $[\alpha]_D^{20} = +52,53^\circ$ übereinstimmt.

Das Filtrat des Silbersalzes aus 0,6622 g Glucocheirolin, das wie vorher durch Einengen möglichst von gelöstem Cheirolin-silbersulfat befreit worden war, wurde mit Wasser auf genau 50 ccm verdünnt. Von dieser Lösung wurden 25 ccm mit 30 ccm Fehling'scher Lösung 2 Minuten gekocht und die erkaltete Lösung mitsamt dem darin suspendierten Kupferoxyd mit Wasser auf genau 250 ccm aufgefüllt. Von der klaren, über dem Oxydul stehenden Lösung wurden 50 ccm abgemessen, mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und mit einer Lösung von 3 g Jodkalium in 100 ccm Wasser vermischt. Zur Titration des freigewordenen Jods wurden gebraucht 1,70 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung. Hiernach berechnet sich für das Filtrat vom Cheirolin-silbersulfat ein Gehalt von 0,2334 g Traubenzucker (statt theoretisch 0,2407 g).

Glucoside unbekannter Natur (Bd. II, S. 720; Bd. VIII, S. 362).

Die Rinde von *Populus alba* L., *Populus tremula* L. enthält vornehmlich Salicin, während das Holz derselben ein wahrscheinlich mit dem in der Rinde von *Populus nigra* L. nachgewiesenen Glucosid identisches Glucosid von geringer enzymolytischer Reduktionszahl, als Rohrzucker enthält. — Je ein Glucosid von höherer bzw. niedrigerer Reduktionszahl als 400 ist neben Salicin in der Rinde von *Populus pyramidalis* Rozier bzw. *Populus nigra* L. nachgewiesen¹⁾.

In *Melampyrum arvense* und *pratense* findet sich in beträchtlicher Menge ein durch Emulsin spaltbares Glucosid. Das Schwarzwerden dieser Pflanzen beim Trocknen wird auf die Spaltung des Glucosids zurückgeführt²⁾.

Der Bitterstoff der Cichorie ist vermutlich ein Glucosid aus Fructose und einem Protocatechuderivat, wahrscheinlich Protocatechualdehyd. — Analysenrein konnte er nicht gewonnen werden, da er sich leicht zersetzt³⁾.

Glucoside unbekannter Konstitution, welche bei der Hydrolyse mit Emulsin Cumarin liefern, kommen in *Melilotus* und *Asperula odorata* vor⁴⁾.

Prüfung der Auszüge der frischen Pflanzen mit Hilfe von Invertin und Emulsin: 1. *Papilionaceen*. *Cytisus Laburnum* L.: Ablenkung durch Emulsin um 8' nach rechts. *Ononis Natrix* L.: Ablenkung durch Emulsin um 13' nach rechts. *Psoralea bituminosa* L.: Enzymolytische Reduktionszahl 438. *Coronilla varia* L.: Keine Reaktion mit Emulsin. *Indigofera leptostachya*

¹⁾ Marc Bridel, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **17**, 429—434 [1920]; **20**, 14—23 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 574.

²⁾ Marc Bridel u. Marie Braecke, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **173**, 414—416 [1921]; Chem. Centralbl. **1921**, III, 1248.

³⁾ V. Grafe, Biochem. Zeitschr. **68**, 1—22 [1915].

⁴⁾ Em. Bourquelot u. H. Hérissé, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **22**, 289—298 [1920]; Chem. Centralbl. **1921**, I, 294.

(Samen): Ablenkung durch Emulsin um 9' nach rechts. 2. Scrofularineen. *Scrofularia aquatica*: Enzymolytische Reduktionszahl 238. *Linaria spuria* Mill.: Enzymolytische Reduktionszahl 263. *Linaria Elatine* Desf.: Ablenkung durch Emulsin um 1° 12' nach rechts. *Linaria Cymbalaria* Mill.: Enzymolytische Reduktionszahl 297. *Linaria vulgaris* Moench.: Enzymolytische Reduktionszahl 280. *Linaria purpurea*: Enzymolytische Reduktionszahl 250. *Euphrasia officinalis* L.: Enzymolytische Reduktionszahl 200. *Melampyrum arvense* L.: Keine Reaktion mit Emulsin. — Alle untersuchten Pflanzen enthalten einen durch Invertin hydrolysierbaren Zucker, der in der Regel aus Saccharose bestehen dürfte¹⁾.

¹⁾ Em. Bourquelot u. A. Fichtenholz, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **11**, 219—225 [1915]; Chem. Centralbl. **1916**, II, 743.

Nachträge.

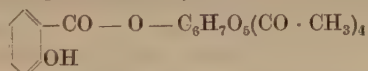
Von

Géza Zemplén-Budapest.

Glucose (S. 397).

Derivate: β -Tetraacetyl-salicyl-glucose¹⁾, $C_6H_7O_6(CO \cdot CH_3)_4 \cdot (CO \cdot C_6H_4 \cdot OH)$. 5 g Acetobromglucose werden mit 6 g salicylsaurem Silber und 50 cm Benzol 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand aus heißem Alkohol zweimal umkrystallisiert. Ausbeute 1,2 g. Farblose Prismen, Schmelzpunkt 184°. — Leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, noch schwerer in Wasser. Wird die Substanz mit wenig Alkohol und einigen Tropfen einer starken Kalilauge übergossen, bis zum Eintritt der Verseifung erwärmt, dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit wenig Eisenchloridlösung versetzt, so erscheint bei tropfenweisem Zusetzen von verdünnter Kalilauge sehr deutlich die violette Farbenreaktion der Salicylsäure. 0,2540 g; Gesamtgewicht 11,4989 g, spez. Gewicht 1,45, drehte Natriumlicht bei 20° im 1 dm-Rohr um $-1,39^\circ$ nach links; $[\alpha]_D^{20} = -43,4^\circ$ in Chloroform.

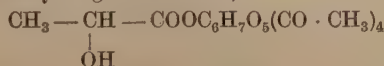
Salicylsäuretetraacetyl-d-glucoseester²⁾



Erhalten durch 1 Minute langes Aufkochen von 25 g Silbersalicylat und 40 g feingepulverter Acetobromglucose in 250 cm Toluol und Abnutschen der heißen Lösung von Bromsilber, worauf der Ester auskrystallisiert.

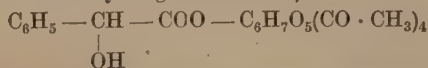
Farblose Krystalle. Schmelzpunkt 185° aus Alkohol. Unlöslich in sehr verdünntem Ammoniak, gibt mit Eisenchlorid eine violettblaue Farbenreaktion; gibt beim Verseifen mit Alkalien oder starkem Ammoniak Salicylsäure²⁾. $[\alpha]_D^{16}$ in Chloroform = $-39,50^\circ$; $[\alpha]_D^{18} = -39,66^\circ$).

d, l-Milchsäure-tetraacetyl-d-glucoseester⁴⁾



Durch Eindunsten der mit Ammoniak extrahierten Benzollösung von der Darstellung der Tetraacetylglucosidomilchsäure. Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 174°, $[\alpha]_D^{16} = -3,23^\circ$.

d, l-Mandelsäure- β -tetraacetyl-d-glucoseester⁴⁾



Ein Teil des aus der Toluollösung von dem Umsatz des mandelsauren Silbers mit Acetobromglucose ausfallenden Niederschlags ist unlöslich in heißem Alkohol. — Der Ester ist löslich in Alkohol und stellt ein Gemisch des isomeren Tetraacetyl-d-glucoseester der d-Mandelsäure und der l-Mandelsäure dar. — Der d-Mandelsäureester ist in Alkohol schwerer, der d, l-Mandelsäureester leichter löslich.

¹⁾ Géza Zemplén u. Eduard Desiderius Laszló, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **48**, 923 [1915].

²⁾ P. Karrer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **50**, 833 [1917]; Chem. Centralbl. **1917**, II, 382.

³⁾ P. Karrer, C. Nägeli u. H. Weidmann, Helv. chim. acta **2**, 425 [1919]; Chem. Centralbl. **1920**, I, 386.

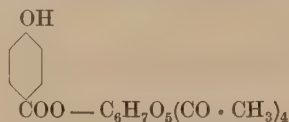
⁴⁾ P. Karrer, C. Nägeli u. H. Weidmann, Helv. chim. acta **2**, 242 [1919]; Chem. Centralbl. **1919**, III, 493.

d-Mandelsäure- β -tetraacetyl-d-glucoseester¹⁾. Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 163°; $[\alpha]_D^{14} = +5,13^\circ$ bis $+5,14^\circ$. $[\alpha]_D^{20} = +7,66^\circ$.

l-Mandelsäure- β -tetraacetyl-d-glucoseester¹⁾. Schmelzpunkt 134°; $[\alpha]_D^{17} = -62,09^\circ$.

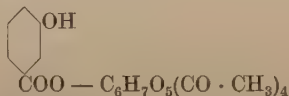
Tetraacetylglucoseester der Anthranilsäure²⁾. Erhalten durch Eindunsten der Toluollösung von der Darstellung der N-Tetraacetyl-glucosido-anthranilsäure. Krystalle aus Alkohol. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Natronlauge, Ammoniak und Äther; leichter löslich in heißem Alkohol, sehr leicht löslich in Chloroform. Schmelzpunkt 177°. $[\alpha]_D^{11} = -58,12^\circ$ in Chloroform.

p-Oxybenzoesäuretetraacetylglucoseester³⁾ $C_{21}H_{24}O_{12}$



Das Silbersalz der p-Oxybenzoesäure gibt mit Acetobromglucose in Toluollösung nur obigen Körper ohne Glucosidbildung. Farblose Krystalle aus wenig verdünntem Alkohol, Schmelzpunkt 197°; $[\alpha]_D^{20} = -29,76^\circ$.

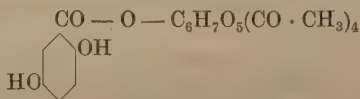
m-Oxybenzoesäure-tetraacetyl-glucoseester³⁾ $C_{21}H_{24}O_{12}$



Das Silbersalz der m-Oxybenzoesäure gibt mit Acetobromglucose in Toluollösung nur obigen Körper ohne Glucosidbildung. Kleine, farblose Nadeln, Schmelzpunkt 147. aus Alkohol; $[\alpha]_D^{20} = -26,45^\circ$.

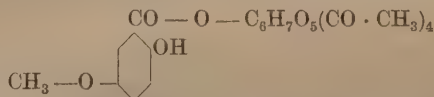
2-Oxy-4-Methoxybenzoesäure- β -tetraacetylglucoseester⁴⁾ $C_{22}H_{26}O_{13}$. Aus der Xylolmutterlauge der β -tetraacetylglucosido-2-oxy-4-methoxy-benzoesäure. Krystalle aus Alkohol, Schmelzpunkt 147°, wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, besser in heißem Wasser, leicht löslich in Pyridin und Essigester. — $[\alpha]_D^{16} = 45,37^\circ$.

Hydrochinoncarbonsäure-tetraacetyl- β -glucoseester⁵⁾ $C_{21}H_{24}O_{13}$



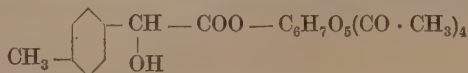
Farblose Nadeln aus heißem Alkohol, Schmelzpunkt 18°5; $[\alpha]_D^{18} = -39,82^\circ$.

β -Tetraacetyl-d-glucoseester des Hydrochinon-carbonsäure-5-methyläthers³⁾ $C_{22}H_{26}O_{13}$.



Durch Einengen der Toluolmutterlauge des β -Tetraacetyl-d-glucosido-hydrochinon-carbonsäure-5-methyläthers. Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 163°. In Alkohol schwerer löslich als die isomere Glucosidverbindung.

d, l, p-Methylmandelsäure-tetraacetylglucose-ester³⁾ $C_{23}H_{28}O_{12}$.



¹⁾ P. Karrer, C. Nägeli u. H. Weidmann, *Helv. chim. acta* **2**, 242 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1919**, III, 493.

²⁾ P. Karrer, C. Nägeli u. H. Weidmann, *Helv. chim. acta* **2**, 425 [1919]; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 386.

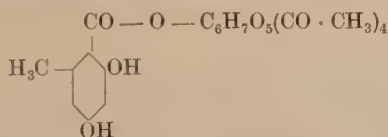
³⁾ P. Karrer, Rosa Baumgarten, S. Günther, W. Harder u. Lina Lang, *Helv. chim. acta* **4**, 130 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 879.

⁴⁾ P. Karrer u. H. Weidmann, *Helv. chim. acta* **3**, 252 [1920]; *Chem. Centralbl.* **1920**, I, 806.

⁵⁾ P. Karrer, Rosa Baumgarten, S. Günther, W. Harder, Lina Lang, *Helv. chim. acta* **4**, 130 [1921]; *Chem. Centralblatt* **1921**, III, 880.

Farblose Nadeln, Schmelzpunkt 155°.

Tetraacetyl-d-glucoseester der Orsellinsäure¹⁾ $C_{22}H_{26}O_{13}$.



Farblose filzige Nadelchen aus Alkohol, Schmelzpunkt 153°; $[\alpha]_D^{18} = -41,75^\circ$.

Cellobiose (S. 598).

Derivate: **β -Heptaacetyl-benzoyl-cellobiose**²⁾ $C_{12}H_{19}O_{11}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_7 \cdot (\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$. Mol.-Gewicht 740,32. 1 Teil Acetobromcellobiose wird mit 1 Teil Silberbenzoat und 10 Volumen Benzol 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der krystallinische Rückstand aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 85% der Theorie. — Schöne, farblose, dünne Nadeln. — Schmilzt bei 205° und sintert bei 210° zu einer farblosen Flüssigkeit. — Die Verbindung löst sich leicht in Chloroform, Aceton, heißem Benzol, heißem Essigäther, weniger in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und in Äther, nahezu unlöslich in Petroläther und in heißem Wasser. — 0,5626 g, Gesamtgewicht 12,5041, spez. Gewicht 1,45, drehte Natriumlicht um $-1,99^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -30,5^\circ$ in Chloroform.

β -Heptaacetyl-salicyl-cellobiose²⁾ $C_{12}H_{14}O_{11}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_7(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH})$. — 15 g Acetobromcellobiose werden mit 12 g salicylsaurem Silber und 150 ccm Benzol 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, dann das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft. Da der Rückstand direkt keine Neigung zur Krystallisation zeigt, wird er in 30 ccm heißem Aceton gelöst und in der Wärme warmes Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Bald beginnt die Ausscheidung der feinen Nadelchen, diese werden dann durch einmaliges Umlösen aus heißem Methylalkohol gereinigt. Ausbeute 5,5 g. Farblose kleine Nadelchen, schmilzt zwischen 221 und 223°. — Löst sich leicht in Chloroform, Aceton, schwerer in Äther, Essigäther, kaltem Alkohol und Methylalkohol, noch schwerer in Wasser. — Nach Verseifung mit Kalilauge tritt unter den bei der Tetraacetylsalicyl-glucose angegebenen Bedingungen deutlich die Salicylsäurereaktion auf.

0,4110 g Substanz, Gesamtgewicht 12,256 g, spez. Gewicht 1,47, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um $-2,14^\circ$ nach links, mithin $[\alpha]_D^{20} = -43,43^\circ$.

β -Heptaacetyl-hippuryl-cellobiose³⁾ $C_{12}H_{14}O_{11}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_7 \cdot (\text{CO} \cdot \text{CH}_2 - \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$. Mol.-Gewicht 809,35. — 15 g Acetobromcellobiose werden mit 10 g hippursäurem Silber und 150 ccm Benzol 6 Stunden am Rückflußkühler erhitzt und das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft. — Der Rückstand wird in heißem Aceton gelöst und zu der erkalteten Flüssigkeit Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Nach allmählicher Verdunstung des Acetons scheiden sich im Laufe einiger Tage mehrere millimeterlange farblose Nadeln der Verbindung ab. — Diese werden abgesaugt und können jetzt ohne Schwierigkeit aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert werden. Ausbeute 5 g. Farblose feine Nadeln. Sintert bei 182° und schmilzt zu einer hellgelben Flüssigkeit unter geringer Zersetzung bei 186°. — Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigäther, schwerer in Äther, Petroläther, kaltem Alkohol, Methylalkohol, so gut wie unlöslich in Wasser. — 0,5061 g, Gesamtgewicht 12,4955 g, spez. Gewicht 1,46°, drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr um $-0,89^\circ$ nach links; $[\alpha]_D^{20} = -15,04^\circ$ in Chloroform.

¹⁾ P. Karrer, Rosa Baumgarten, S. Günther, W. Harder u. Lina Lang, *Helv. chim. acta* **4**, 130 [1921]; *Chem. Centralbl.* **1921**, III, 879.

²⁾ Géza Zemplén u. Eduard Desiderius Laszló, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **48**, 923 [1915].

³⁾ Géza Zemplén u. Eduard Desiderius Laszló, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **48**, 925 [1915].

Nachträge.

Von

William Küster-Stuttgart.

Tierische Farbstoffe.

		Seite
	C ₇ .	
C ₇ H ₈ O ₄ N ₂ . . .	1. 3, 5-Dimethyl-2-nitropyrrol-4-carbonsäure	924
	2. 3, 5-Dimethyl-4-nitropyrrol-2-carbonsäure	924
	3. 1, 5-Dimethyl-2-isonitroso-3-ketopyrrolin-4-carbonsäure	929
C ₇ H ₉ ON	3, 5-Dimethyl-2-formylpyrrol	922
	C ₈ .	
C ₈ H ₉ O ₄ N . . .	Methylcarboxäthylmaleinimid	931
C ₈ H ₁₀ O ₃ N ₂ . . .	3, 5-Dimethyl-2-acetyl-4-nitrosopyrrol	923
C ₈ H ₁₀ O ₄ N ₂ . . .	5-Methyl-2-isonitroso-3-keto-4-carboxäthyl-pyrrolin	927
C ₈ H ₁₁ O ₂ N . . .	3, 5-Dimethyl-4-carboxymethylpyrrol	923
C ₈ H ₁₁ O ₃ N . . .	5-Methyl-3-Oxy-4-carboxäthylpyrrol	927
C ₈ H ₁₁ O ₆ N ₃ . . .	Hydrat des 5-Methyl-2-nitrimino-3-keto-4-carboxäthylpyrrolins	927
	C ₉ .	
C ₉ H ₁₁ O ₄ N . . .	3, 5-Dimethyl-4-carboxymethylpyrrol-2-carbonsäure	923
C ₉ H ₁₁ O ₅ N ₃ . . .	1, 5-Dimethyl-2-nitrimino-3-keto-4-carboxäthylpyrrolin	929
C ₉ H ₁₂ O ₄ N ₂ . . .	1. 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthyl-2-nitropyrrol	925
	2. 3, 5-Dimethyl-2-carboxäthyl-4-nitropyrrol	924
	3. 1, 5-Dimethyl-2-isonitroso-3-oxy-4-carboxäthylpyrrol	929
C ₉ H ₁₃ O ₃ N . . .	1, 5-Dimethyl-3-oxy-4-carboxäthylpyrrol	928
	C ₁₀ .	
C ₁₀ H ₁₃ O ₃ N . . .	1. 3, 5-Dimethyl-2-formyl-4-carboxäthylpyrrol	922
	2. 2, 5-Dimethyl-3-carboxäthyl-4-formylpyrrol	925
C ₁₀ H ₁₃ O ₄ N . . .	1. 3, 5-Dimethylpyrrol, 24-dicarbonsäuremethylester	921
	2. 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-carbonsäure	923
	3. 5-Methyl-3-acetoxy-4-carboxäthylpyrrol	928
	4. 5-Methyl-2-acetyl-3-oxy-4-carboxäthylpyrrol	928
C ₁₀ H ₁₃ O ₉ N ₃ . .	Hydrat des 3, 5-Dinitro-2, 4-dicarboxäthylpyrrols	924
C ₁₀ H ₁₄ O ₃ N ₂ . .	Oxim des 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthyl-2-formylpyrrols	922
C ₁₀ H ₁₄ O ₂ NCl . .	2, 5-Dimethyl-3-carboxäthylpyrrol-4-methylechlorid	926
	C ₁₁ .	
C ₁₁ H ₁₅ O ₃ N . . .	5-Methyl-2-isopropyliden-3-oxy-4-carboxäthylpyrrolenin	928
C ₁₁ H ₁₅ O ₄ N . . .	1. 3, 5-Dimethylpyrroldicarbonsäure-2-äthyl-4-methylester	921
	2. 3, 5-Dimethylpyrroldicarbonsäure-2-methyl-4-äthylester	921
	C ₁₂ .	
C ₁₂ H ₁₅ O ₅ N . . .	5-Methyl-2-acetyl-3-acetoxy-4-carboxäthylpyrrol	928

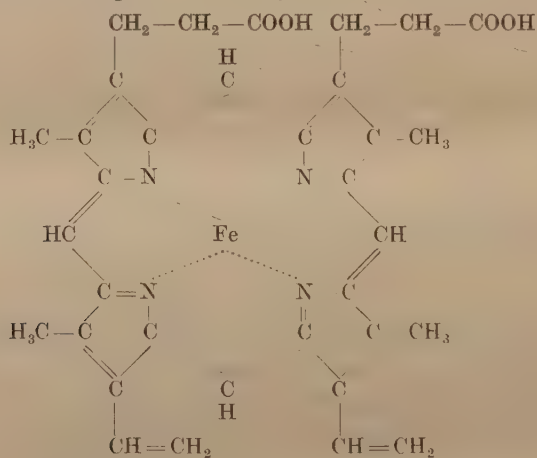
C_{13} .	
$C_{13}H_{13}O_4N$. . .	5-Methyl-3-oxy-4-carboxäthylpyrrolenyl-2-furylmethan 928
C_{14} .	
$C_{14}H_{15}O_3N_3$. . .	5-Methyl-2-benzolazo-3-oxy-4-carboxäthylpyrrol 927
$C_{14}H_{17}O_8N$. . .	3, 5-Diessigsäurepyrrol-2, 4-dicarbonsäuretetramethylester 927
$C_{14}H_{16}O_4N_3S$. . .	3, 5-Dimethyl-2-acetylpyrrol-4-azobenzolsulfonsäure 923
C_{15} .	
$C_{15}H_{17}O_5N_3S$. . .	3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-azobenzolsulfonsäure 922
C_{16} .	
$C_{16}H_{14}O_4N_2$. . .	5-Methyl-4-carboxäthylpyrrolin-2-indolindigo 927
$C_{16}H_{17}O_4N$. . .	5-Methyl-3-oxy-4-carboxäthylpyrrolenyl-2-p-methoxyphenylmethan 927
$C_{16}H_{18}O_6N_2$. . .	Bis(5-methyl-4-carboxäthylpyrrolin)-2-indigo 927
$C_{16}H_{19}O_2N_3$. . .	1. Phenylhydrazon des 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthyl-2-formylpyrrols 922
	2. Phenylhydrazon des 2, 5-Dimethyl-4-carboxäthyl-3-formylpyrrols 926
$C_{16}H_{20}O_5N_2$. . .	2, 3'-Bis-5, 5'-methyl-3-oxy-4, 4'-carboxäthylpyrrol 927
$C_{16}H_{22}O_6N_2$. . .	2, 3'-Bis-5, 5'-methyl-3-keto-4, 4'-carboxäthylpyrrolinhydrat 927
C_{17} .	
$C_{17}H_{20}O_3N_2$. . .	5-Methyl-3-oxy-4-carboxäthylpyrrolenyl-2-p-dimethylaminophenylmethan 928
C_{18} .	
$C_{18}H_{17}O_4N_3S$. . .	3, 5-Dimethyl-2-acetylpyrrol-4-azonaphthalinsulfonsäure 923
$C_{18}H_{18}O_5N_2Cl_6$. . .	Anhydrohexachlorrybilsäure 921
$C_{18}H_{21}O_7N_2Cl_5$. . .	Pentachloroxyrubilinsäure 921
C_{19} .	
$C_{19}H_{18}O_4N_2$. . .	1. Azlacton des 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthyl-2-formylpyrrols 922
	2. Azlacton des 2, 5-Dimethyl-4-carboxäthyl-3-formylpyrrols 926
$C_{19}H_{26}O_4N_2$. . .	Bis(3, 5-dimethyl-4-carboxäthylpyrrol)methan 929
$C_{19}H_{25}O_4N_2Cl$. . .	Bis(3, 5-dimethyl-4-carboxäthylpyrrol)methenchlorhydrat 929
C_{20} .	
$C_{20}H_{22}O_6N_2$. . .	3, 3'-5, 5'-Tetramethyl-4, 4'-dicarboxäthylpyrocoll 923
C_{22} .	
$C_{22}H_{21}O_2N$. . .	3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrolenyl-diphenylmethen 926
$C_{22}H_{23}O_2N$. . .	3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-diphenylmethan 925
$C_{22}H_{23}O_3N$. . .	3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-diphenylcarbinol 925
C_{23} .	
$C_{23}H_{28}O_5N_2$. . .	1. Bis(3, 5-dimethyl-4-carboxäthylpyrrol)-furylmethan 930
	2. Bis(2, 5-dimethyl-4-carboxäthylpyrrol)furylmethan 931
C_{25} .	
$C_{25}H_{29}O_6N_3$. . .	Bis(3, 5-dimethyl-4-carboxäthylpyrrol)-m-nitrophenylmethan 930
C_{26} .	
$C_{26}H_{30}O_5N_2$. . .	1. Bis(3, 5-dimethyl-4-carboxäthylpyrrol)methylbenzaldehyd 930
$C_{26}H_{32}O_5N_2$. . .	2. Bis(3, 5-dimethyl-4-carboxäthylpyrrol)methylanisol 930
C_{28} .	
$C_{28}H_{24}O_9N_4$. . .	Pikrat des 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-diphenylcarbinols 925
C_{32} .	
$C_{32}H_{36}O_4N_4$. . .	Phenylhydrazon des Bis(3, 5-dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-)methylbenzaldehyd 930

		Seite
$C_{33}H_{36}O_8N_4$	Biliverdin	920
$C_{35}H_{40}O_8N_4$	Bilverdindimethylester	920
$C_{36}H_{39}O_6N_4Fe$	Dimethylhämatin.	919

Hämine.

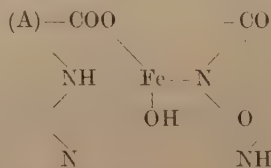
Hämochromogen (Bd. VI, S. 225).

P. Pfeiffer¹⁾ gibt für das Hämochromogen in Anlehnung an das von W. Küster aufgestellte Bild die Formulierung:

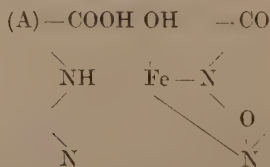


Hämatin (III. Erg.-Bd., S. 13).

Das Hämatin aus α -Häminen dürfte die Bindung:



das aus β -Häminen dagegen die Bindung enthalten:



¹⁾ Organ. Molekülverbindungen. Stuttgart, bei F. Enke 1922, S. 196.

da ersteres sich in alkalischer Lösung durch Dimethylsulfat dimethylieren, letzteres unter gleichen Bedingungen nur monomethylieren läßt. Das Methyl am Carboxyl A ist leicht verseifbar¹⁾.

Monomethylhämatin²⁾ (III. Erg.-Bd., S. 13).

Darstellung: Aus dem aus Formyl(hydroxy)hämin erhaltenen Hämatin durch Dimethylsulfat in alkalischer Lösung²⁾. Durch Verseifung des dimethylierten Hämatins mit heißer Sodalösung.

Eigenschaften: In 5 proz. Sodalösung bei Zimmertemperatur löslich.

Dimethylhämatin I²⁾ (Bd. IX, S. 341).

Mol.-Gewicht: 679,37.

Zusammensetzung: 63,61% C, 5,79% H, 14,13% O, 8,25% N, 8,22% Fe, 4,42% CH₃,
C₃₆H₃₉O₆N₄Fe.

Darstellung: Aus β -Dimethyl(brom)hämin durch Lösen in 5 proz. methylalkoholischer Kalilauge, Eintragen in Wasser und Fällern mit Essigsäure.

Eigenschaften: Amorphe, dunkelstahlblaue metallisch glänzende Stücke, leicht zu schwarzem Pulver zerreibbar. Leicht löslich in Alkoholen, Aceton, in Chloroform und Eisessig, schwer in Äther. Unlöslich in Soda, auch beim Erhitzen. Sintert bei 143°, schmilzt bei 151°.

Dimethylhämatin II.²⁾

Darstellung: Aus α -Häminen durch Dimethylsulfat in alkalischer Lösung.

Eigenschaften: Unlöslich in Soda, beim Erhitzen tritt Verseifung eines Methyls ein. Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, in Aceton und Alkoholen erst auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Lagert in heißer methylalkoholisch-schwefelsaurer Lösung durch Bromwasserstoff (D. 1,78) 3 Mol. Methylbromid an und gibt Dimethyl(brom)häminium-tri(methylbromid) C₃₉H₄₅O₄N₄FeBr₄, das 3 Bromatome schon beim Auswaschen mit kaltem Wasser verliert und durch Natronlauge fast völlig verseift wird.

Dimethyl(hydroxy)hämin²⁾ (III. Erg.-Bd., S. 13).

Darstellung: Aus β -Dimethyl(brom)hämin durch Lösen in Pyridin, Eintragen in Wasser und Fällung mit Essigsäure.

Eigenschaften: Krystallisiert in Würfelform, aus Chloroform- und Methyläthylketon in Spindeln. Wird durch 5 proz. Soda auch heiß nicht gelöst. Läßt sich durch Lösen in Aceton und verdünnter Schwefelsäure und Zusatz von 30 proz. Bromwasserstoffsäure in Dimethyl(brom)hämin überführen.

Gallenfarbstoffe.

Bilirubin (III. Erg.-Bd., S. 33).

Herstellung: Die Wegnahme des Choleprasins darf nur mit 96 proz. siedender Essigsäure nicht durch Extraktion mit Eisessig erfolgen³⁾. Bilirubinammonium läßt sich aus vorbehandelten Rinder-Gallensteinen durch Extraktion mit siedendem Methylalkohol und Ammoniak gewinnen. Die Zerlegung des Anlagerungsproduktes erfolgt am besten mit siedendem Methylalkohol⁴⁾.

¹⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 128 [1922].

²⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 121 [1922].

³⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 92 [1922].

⁴⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 84 [1922].

Eigenschaften: Eine besondere Modifikation des Bilirubins ist makrokrystallin¹⁾. Kupferfarben, glänzende Prismen und oktaedrische Formen. In Chloroform 1 : 2950 löslich, schwer löslich in Methylalkohol und Ammoniak. Mit Hilfe von Kolloidfiltern wurde die Zweibasigkeit des Bilirubins festgestellt. — Bei der Einwirkung von bromfreiem Eisessig-Bromwasserstoff addieren sich 3 Mol. Bromwasserstoff zu $C_{33}H_{39}O_6N_4Br_3$, durch Umsetzung mit Wasser werden 2 Mol. Bromwasserstoff abgespalten, und 2 Mol. Wasser treten ein, der entstandene Stoff $C_{33}H_{41}O_8N_4Br$ geht durch Natronlauge in $C_{33}H_{42}O_6N_4$ über; durch Umsetzung mit Methylalkohol tritt bei $C_{33}H_{39}O_6N_4Br_3$ Veresterung ein unter Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff zu $C_{35}H_{41}O_6N_4Br$, ein Ersatz von Brom durch Methoxyl findet nicht statt. — Das durch Diazomethan erhaltene dimethylierte Anlagerungsprodukt $C_{36}H_{42}O_6N_6$ verliert beim Erwärmen Stickstoff. Die alkalische Lösung des erhaltenen Stoffes ändert ihre Farbe bei Luftzutritt nicht, die luftempfindliche Stelle bleibt durch das vom Diazomethan stammende, noch im Molekül verbliebene Kohlenstoffatom geschützt. — Bei der Oxydation in alkalischer Lösung bildet sich eine Säure $C_7H_{10}O_5$ (Methyl-Oxyäthylmaleinsäure?), die mit Wasserdampf nicht oder schwer flüchtig ist und ein leicht lösliches Bariumsalz gibt. Das Silbersalz $C_7H_8Ag_2O_5$ ist in Wasser unlöslich²⁾.

Lithiumsalz $C_{33}H_{35}O_6N_4Li + C_{33}H_{34}O_6N_4Li_2$. In Wasser schwer löslich.

Bilirubin-Ammonium³⁾ (III. Erg.-Bd., S. 36).

Gewinnung: Zur vollständigen Abscheidung des krystallisierten Bilirubinammoniums aus rotbraunem Bilirubin werden die Mutterlaugen der ersten Krystallisation im Wasserstoffstrom eingedampft, bis sich Bilirubin abscheidet. Dies wird durch Ammoniakgas in Lösung gebracht und dann stark abgekühlt. Das auskrystallisierte Bilirubinammonium verliert den anhängenden Methylalkohol nur beim Behandeln mit trockenem Ammoniak im Exsiccator.

Eigenschaften: Bei der Einwirkung von Diazomethan tritt Dimethylierung und Anlagerung von Diazomethan ein. Das Ammoniak befindet sich also nicht am Carboxyl. Beim Erhitzen des Anlagerungsproduktes auf 90—110° findet Abspaltung von 2 Stickstoffatomen statt.

Biliverdin⁴⁾ (Bd. VI, S. 284).

Mol.-Gewicht: 616, 50.

Zusammensetzung: 64,26% C, 5,89% H, 20,76% O, 9,09% N.



Darstellung: Neutrale Bilirubin-Alkalilösung wird bei 4—7° in 20 Tagen durch den Luft-sauerstoff oxydiert, durch Zusatz ganz geringer Alkalimengen wird die Abscheidung von Bilirubinnatrium, die allmählich eintritt, verhindert.

Die Veresterung des Biliverdins gelingt durch Kochen der mit 2% Chlorwasserstoff versetzten methylalkoholischen Lösung am Rückflußkühler oder durch Diazomethan in Acetonlösung.

Dimethylester $C_{35}H_{40}O_8N_4$. Krystalliner, schwarzer, glänzender Stoff, beständig gegen Sole, leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol und in Aceton.

Mesobilirubin⁵⁾ (III. Erg.-Bd., S. 36).

findet sich in Spuren in Rindergallensteinen.

Hexachlorrybinilsäure⁶⁾ (III. Erg.-Bd., S. 37).

Eigenschaften: Bei Zimmertemperatur wird durch Natronlauge ein Atom Chlor unter Bildung der Pentachlorrybinilsäure herausgenommen, bei höherer Temperatur werden

¹⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 86 [1922].

²⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 101 [1922].

³⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 85 u. 97 [1922].

⁴⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 97 [1922].

⁵⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 89 [1922].

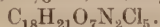
⁶⁾ W. Küster u. W. Herrmann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 110 [1922].

5 Chloratome abgespalten. — Durch Lösen in konz. Schwefelsäure bildet sich ein Anhydroprodukt $C_{18}H_{18}O_5N_2Cl_6$. — Beim Einleiten von Ammoniak in ätherische Lösung entsteht ein Anlagerungsprodukt $C_{18}H_{23}O_6N_3Cl_6$.

Pentachloroxyrubicinsäure.¹⁾

Mol.-Gewicht: 554,58.

Zusammensetzung: 38,96% C, 3,82% H, 20,20% O, 5,05% N, 31,97% Cl.



Darstellung: Durch vorsichtiges Lösen von Hexachlorrubicinsäure in N. Natronlauge und Fällen mit Schwefelsäure.

Eigenschaften: Stark gelb gefärbtes, amorphes Pulver, löslich in Äther, Alkohol und Eisessig. Zersetzt sich bei 80° unter Aufblähen. Gibt an Alkalien bei Zimmertemperatur kein Chlor ab, wohl aber bei höherer Temperatur.

Dimethylester $C_{20}H_{25}O_7N_2Cl_5$. Aus Hexachlorrubicinsäure beim Kochen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung im Rückflußkühler. Beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit kalter Natronlauge zur Entfernung saurer Anteile wird ein Chloratom durch Hydroxyd ersetzt. Krystallines, citronengelbes Pulver, das sich bei 80° zersetzt. Löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Petroläther und Soda.

Pyrrolderivate.

I. Einkernige Pyrrolderivate.

2, 4 = 3, 5-Dimethylpyrrol (III. Erg.-Bd., S. 48).

Gibt mit wasserfreier Blausäure und trockenem Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung ein Imin, das durch Zersetzung mit Natronlauge in das 3, 5-Dimethyl-2-formylpyrrol übergeht²⁾.

3, 5-Dimethylpyrrol-2, 4-dicarbonsäureäthylester (III. Erg.-Bd., S. 54).

Die Verseifung gelingt am glattesten mit 10proz. alkoholischer Lauge³⁾. Geht durch konz. Salpetersäure in 3, 5-Dinitro-2, 4-dicarboxäthylpyrrol über⁴⁾. Wird durch Phenylmagnesiumbromid in 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-diphenylcarbinol überführt⁵⁾.

3, 5-Dimethylpyrrol-2, 4-dicarbonsäure (III. Erg.-Bd., S. 55).

Dimethylester $C_{10}H_{13}O_4N^6)$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 174 bis 175°. Leicht löslich in starker Essigsäure, Alkohol und Äther, wenig löslich in heißem Wasser.

2-Methyl-4-Äthylester $C_{11}H_{15}O_4N^6)$. Aus Isonitrosoacetessigmethylester und Acetessigsäureäthylester in abs. Alkohol durch Reduktion mit Natriumamalgam.

Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 158°. Leicht löslich in heißer Essigsäure, Alkohol und Äther. Das in α -Stellung stehende Methyl wird durch Jodwasserstoff rascher abgespalten als das in β -Stellung stehende Äthyl.

4-Methyl-2-Äthylester $C_{11}H_{15}O_4N^6)$. Das in β -Stellung befindliche Methyl wird durch Jodwasserstoff rascher abgespalten als das in α -Stellung stehende Äthyl. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali wird das in α -Stellung befindliche Alkyl abgespalten. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 119—120°. Leicht löslich in heißer Essigsäure, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

¹⁾ W. Küster u. W. Herrmann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 117 [1922].

²⁾ H. Fischer u. W. Zerweck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **55**, 1949 [1922].

³⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 135 [1922].

⁴⁾ H. Fischer u. W. Zerweck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **55**, 1954 [1922].

⁵⁾ H. Fischer u. Ma. Kaan, Zeitschr. f. physiol. Chemie **120**, 270 [1922].

⁶⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 136 [1922].

3,5-Dimethyl-2-formylpyrrol.¹⁾

Mol.-Gewicht: 123,117.

Zusammensetzung: 68,26% C, 7,37% H, 13,00% O, 11,38% N.

C_7H_9ON .

Darstellung: 3,5-Dimethylpyrrol wird in abs. Äther gelöst, wasserfreie Blausäure zugefügt und in einer Kältemischung mit getrocknetem Chlorwasserstoff gesättigt. Es scheidet sich ein dunkles Öl ab, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Die Zerlegung dieses salzsauren „Imins“ erfolgt mit Natronlauge, nachdem in kaltem Wasser gelöst und die Lösung filtriert worden ist. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich der Aldehyd ab.

Eigenschaften: Derbe farblose Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt 90°. Sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, Essigester, leicht in Benzol, schwer in Wasser, Äther, Ligroin. Fuchsin-schweiflige Säure wird nicht gerötet, die Ehrlichsche Reaktion ist schon bei Zimmertemperatur positiv.

3,5-Dimethyl-4-carboxäthyl-2-formylpyrrol.²⁾

Mol.-Gewicht: 195,16.

Zusammensetzung: 61,51% C, 6,71% H, 24,60% O, 7,18% N, 14,89% C_2H_5 .

$C_{10}H_{13}O_3N$.

Darstellung: 5 g 3,5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol werden in 50 ccm Äther gelöst, 3 ccm wasserfreie Blausäure zugefügt und unter Kühlung durch eine Kältemischung trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach kurzer Zeit scheidet sich das salzsaure Imin in Form von bräunlich gefärbten Nadeln ab. Nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird es abgesaugt, mit trockenem Äther gewaschen, dann in kaltem Wasser gelöst, von Verunreinigungen filtriert, die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, worauf sich der Aldehyd bald abscheidet. Ausbeute 95%.

Eigenschaften: Farblose Nadeln aus Alkohol oder aus viel Wasser. Schmelzpunkt 165°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton, Essigester, Chloroform, löslich in Benzol, Äthyl- und Methylalkohol, schwer in Äther, Ligroin, sehr schwer in Petroläther. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. In kalter konz. Salzsäure löslich, durch Natronlauge wieder fällbar. Die Ehrlichsche Reaktion ist in der Hitze positiv, fuchsin-schweiflige Säure wird nicht gerötet. Durch konz. Salpetersäure bildet sich 3,5-Dimethyl-4-carboxäthyl-2-nitropyrrol, durch Kochen mit verdünnter Salzsäure Bis(3,5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2)-methan, ebenso durch Kondensation mit 3,5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol, während sich 2,5-Dimethyl-3-carboxäthyl nicht kondensiert.

Phenylhydrazon $C_{16}H_{19}O_2N_3$, schwach gelblich gefärbte, glitzernde Nadeln. Schmelzpunkt 163°.

Oxim $C_{10}H_{14}O_3N_2$, farblose, fein krystalline Masse aus Alkohol, löslich in Natronlauge und in Salzsäure. Schmelzpunkt 168,5°.

Semicarbazon. Farblose Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 229°.

Azlaeton durch Kondensation mit Hippursäure $C_{19}H_{18}O_4N_2$.

Orange gelbe Nadeln aus Essigester. Schmelzpunkt 175°.

3,5-Dimethylpyrrol-4-carbonsäureäthylester (III. Erg.-Bd., S. 55).

wird durch Chromsäure zu Methylcarboxäthylmaleinimid oxydiert³⁾, kondensiert sich mit Benzhydrol in Eisessig zum 3,5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-diphenylmethan⁴⁾. Kuppelt mit Diazobenzolsulfonsäure zur 3,5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-azobenzolsulfonsäure $C_{15}H_{17}O_5N_3S$. Rotes Pulver, an der Luft unbeständig, löst sich in n-Natronlauge⁵⁾. Kondensiert sich durch Salzsäure mit 3,5-Dimethyl-4-carboxäthyl-5-formylpyrrol zum salzsauren Salz des Bis(3,5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-5)-methen⁶⁾.

¹⁾ H. Fischer u. W. Zerweck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **55**, 1949 [1922].

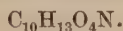
²⁾ H. Fischer u. W. Zerweck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **55**, 1945 [1922].

³⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 143.

⁴⁾ H. Fischer u. Ma. Kaan, Zeitschr. f. physiol. Chemie **120**, 273 [1922].

⁵⁾ H. Fischer u. W. Zerweck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **55**, 1947 [1922].

3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-carbonsäure.



Durch Verseifung des 3, 5-Dimethylpyrroldicarbonsäure-2-methyl-4-äthylesters mit alkoholischer Lauge. Schmelzpunkt 202° u. Z. Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in ein Pyrokoll über¹⁾.

3, 5-Dimethyl-4-carboxymethylpyrrol-2-carbonsäure.²⁾



Durch Verseifung des 3, 5-Dimethylpyrrol-2, 4-dicarbonsäuremethylesters oder des 3, 5-Dimethylpyrroldicarbonsäure-4-methyl-2-äthylesters.

Farblose Nadeln aus Alkohol; Schmelzpunkt 182° u. Z., dabei Kohlendioxyd abspaltend. Leicht löslich in Essigsäure, Alkohol und Äther.

3, 5-Dimethyl-4-carboxymethylpyrrol.²⁾



Darstellung: Durch Erhitzen von 3, 5-Dimethyl-4-carboxymethyl-2-carbonsäure auf 182° , wobei sich Kohlendioxyd abspaltet.

Eigenschaften: Krystalle aus heißem Alkohol, leicht löslich in Äther und Aceton. Kuppelt in weingeistiger Lösung mit Diazobenzolsulfonsäure zu 3, 5-Dimethyl-4-carboxymethylpyrrol-2-azobenzolsulfonsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3\text{S}$. Rotes Pulver, unbeständig an der Luft, löslich in Natronlauge, durch Salzsäure wieder fällbar.

3, 5-Dimethyl-2-carboxäthyl-4-acetylpyrrol (III. Erg.-Bd., S. 53).

Geht durch konz. Salpetersäure in 3, 5-Dimethyl-2-carboxäthyl-4-nitropyrrol über³⁾.

3, 5-Dimethyl-2-acetylpyrrol-4-carbonsäure (III. Erg.-Bd., S. 51).

Geht durch konz. Salpetersäure in 3, 5-Dimethyl-2-nitropyrrol-4-carbonsäure über³⁾.

3, 5-Dimethyl-4-carboxäthyl-2-acetylpyrrol.⁴⁾

Darstellung: Die besten Ausbeuten gibt die Methode von Magnanini. Erhitzen von 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-carbonsäure mit Essigsäureanhydrid auf 205° .

Eigenschaften: Ist leicht verseifbar, wobei zugleich Kohlendioxyd teilweise abgespalten wird¹⁾. Geht durch Salpetersäure in 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthyl-2-nitropyrrol über³⁾.

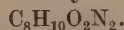
3, 5-Dimethyl-2-acetylpyrrol.

wird durch salpetrige Säure bei niederer Temperatur in eine Nitroverbindung überführt⁴⁾, kuppelt mit Diazobenzol- und Diazonaphthalinsulfonsäure zu

a) 3, 5-Dimethyl-2-acetylpyrrolazonobenzolsulfonsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$, grünschwarze Nadeln, in Alkali mit roter Farbe löslich.

b) 3, 5-Dimethyl-2-acetylpyrrolazonaphthalinsulfonsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$, sechsseitige, dunkelblaue Blättchen. Schmelzpunkt $210\text{--}215^\circ$.

3, 5-Dimethyl-2-acetyl-4-nitrosopyrrol.⁴⁾



Darstellung: Eine auf 5° abgekühlte Lösung von 2,3 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser wird mit einer ätherischen Lösung von 5 g 3, 5-Dimethyl-2-acetylpyrrol überschichtet, worauf

¹⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 143.

²⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 138—140.

³⁾ H. Fischer u. W. Zerweck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **55**, 1954.

⁴⁾ W. Küster u. H. Maurer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 157 [1922].

15 ccm 25 proz. Salzsäure in kleinen Mengen unter Rührung eingetragen werden, jedesmal so lange wartend, bis die in der wässrigen Schicht auftretende rote Färbung wieder verschwunden ist. Aus der smaragdgrünen Ätherlösung wird das Lösungsmittel durch Absaugen entfernt.

Eigenschaften: Tiefgrüne Nadeln aus Wasser von 75—80°. Schmelzpunkt 148—149°. Löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, in Alkali mit dunkelroter Farbe.

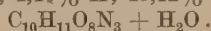
2, 3, 5-Trimethylpyrrol-4-carbonsäureester (III. Erg.-Bd., S. 65).

wird durch Phenylmagnesiumbromid nicht angegriffen. Das Carboxäthyl in β -Stellung ist indifferent im Gegensatz zu dem in α -Stellung befindlichen¹⁾.

3, 5-Dinitro-2, 4-dicarboxäthyl-pyrrol.²⁾

Mol.-Gewicht: 319,18.

Zusammensetzung: 37,61% C, 4,10% H, 45,12% O, 13,17% N, 18,20% C₂H₅.



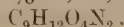
Darstellung: Durch Auflösen von 3, 5-Dimethyl-2, 4-dicarboxäthylpyrrol in konz. Salpetersäure unter Kühlung. Nach einigen Stunden beginnt die Krystallisation.

Eigenschaften: Schwach gelblich gefärbte Tafeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 136° u. Z. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, wenig in Äthyl- und Methylalkohol, Eisessig, Äther, Benzol, schwer in Ligroin, Petroläther, Wasser. In verdünnter Soda mit gelber Farbe löslich. Durch Reduktion mit Jodwasserstoff findet totale Zerstörung statt. Gibt im Vakuum bei 100° Wasser und 2 Mol. Stickoxyd ab.

3, 5-Dimethyl-4-nitro-2-carboxäthylpyrrol.²⁾

Mol.-Gewicht: 212, 165.

Zusammensetzung: 50,92% C, 5,70% H, 30,17% O, 13,21% N, 13,69% C₂H₅.



Darstellung: Durch Lösen von 3, 5-Dimethyl-4-acetyl-2-carboxäthylpyrrol in konz. Salpetersäure.

Eigenschaften: Kleine, farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 204°. Leicht löslich in Aceton, weniger in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform sehr schwer in Petroläther, ziemlich schwer in Wasser. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge. Die ätherische Lösung reagiert neutral (Lackmus).

Die Ehrlichsche Reaktion ist auch in der Hitze negativ.

Läßt sich durch Kochen mit 2proz. Natronlauge verseifen.

3, 5-Dimethyl-2-nitropyrrol-4-carbonsäure.²⁾

Mol.-Gewicht: 184,12.

Zusammensetzung: 45,64% C, 4,38% H, 34,76% O, 15,22% N.



Darstellung: Aus dem Äthylester durch längere Einwirkung konz. Natronlauge bei Zimmertemperatur, wonach angesäuert wird. Aus 3, 5-Dimethyl-2-acetylpyrrol-4-carbonsäure durch konz. Salpetersäure.

Eigenschaften: Farblose Nadeln aus heißem Wasser. Schmelzpunkt 231° unter starker Gasentwicklung. Leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Aceton, Essigester, weniger leicht in Äther und Eisessig, sehr schwer in kaltem Wasser, Chloroform, Benzol, Ligroin und Petroläther.

3, 5-Dimethyl-4-nitropyrrol-2-carbonsäure.²⁾



Darstellung: Aus dem Äthylester durch Verseifen mit siedender 2proz. Natronlauge.

Eigenschaften: Färbt sich bei 240° dunkel, verkohlt dann, ohne zu schmelzen.

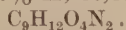
¹⁾ H. Fischer u. M. A. Kaan, Zeitschr. f. physiol. Chemie **120**, 274 [1922].

²⁾ H. Fischer u. W. Zerweck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **55**, 1953—1954 [1922].

3, 5-Dimethyl-4-carboxäthyl-2-nitropyrrol.¹⁾

Mol.-Gewicht: 212, 165.

Zusammensetzung: 50,92% C, 5,70% H, 30,17% O, 13,21% N, 13,69% C₂H₅.



Darstellung: 5 g 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthyl-2-acetylpyrrol werden mit 35 cem konz. Salpetersäure (D. 1,4) übergossen, wonach der Ester in Lösung geht. (Kühlen!) Nach mehreren Stunden erfolgt Abscheidung von Krystallen, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Aus 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthyl-2-formylpyrrol oder aus Bis(3, 5-dimethyl-4-carboxäthylpyrrol)methan und -methen durch Salpetersäure.

Eigenschaften: Farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 147,5°. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Äther, Chloroform, Essigester, weniger leicht in Eisessig und Benzol, schwer in Wasser, sehr schwer in Ligroin. In verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe löslich, durch konz. Natronlauge wird ein schwer lösliches Natriumsalz gefällt. Wird leicht verseift. Die Ehrlichsche Reaktion ist auch in der Hitze negativ.

3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-diphenylcarbinol.²⁾

Mol.-Gewicht: 349,3.

Zusammensetzung: 75,61% C, 6,64% H, 13,74% O, 4,01% N, 16,63% C₂H₅.



Darstellung: Durch Auflösen von 5 g 3, 5-Dimethyl-2, 5-dicarboxäthylpyrrol in der aus 20 g Brombenzol bereiteter Grignardlösung, wonach Braunfärbung und reichliche Fällung eines weißen, sandigen Niederschlags eintritt. Nach etwa 10 Tagen wird mit Eis und Chlorammoniumlösung zersetzt und ausgeäthert. Der Rückstand des Äthers wird mit Petroläther verrieben, abgesaugt und dann aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt.

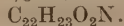
Eigenschaften: Weiße, lange, amorphe Nadeln. Schmelzpunkt 156°. Leicht löslich in Äther. Alkohol. Chloroform, Benzol, Pyridin, Eisessig. Gibt mit Diazobenzolsulfonsäure in Sodalösung nach dem Ansäuern ein gelbes Öl. Die Ehrlichsche Reaktion wird erst in der Hitze positiv, mit konz. Schwefelsäure entsteht eine Gelbrotfärbung. Wird durch Eisessig in 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthyl-pyrrolenyl-diphenylmethen C₂₂H₂₁O₂N überführt. Durch katalytische Reduktion in Eisessiglösung entsteht 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-diphenylmethan C₂₂H₂₃O₂N.

Pikrat des Carbinols C₂₈H₂₄O₉N₄. Aus der Lösung des Carbinols in Chloroform und ätherischer Pikrinsäurelösung durch Fällung mit Petroläther unter Abspaltung von Wasser. Orange gefärbt. Schmelzpunkt 181° unter Zersetzung.

3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-diphenylmethan.²⁾

Mol.-Gewicht: 333, 30.

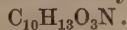
Zusammensetzung: 79,24% C, 6,96% H, 9,60% O, 4,20% N, 8,72% C₂H₅.



Darstellung: a) 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrolidiphenylcarbinol (1 g) wird in 30 cem Eisessig gelöst und mit 0,1 g Platin unter Wasserstoff 18 Stunden lang geschüttelt, worauf der Eisessig abgedunstet wird. b) Durch Erhitzen der Lösung von 1 g Benzhydrol + 0,9 g 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol in 15 cem Eisessig während einer Stunde zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird mit heißem Wasser gefällt.

Eigenschaften: Farblose Nadelchen aus Alkohol. Schmelzpunkt 138°. Löslich in Benzol, Chloroform. Mit konz. Schwefelsäure Gelbrotfärbung. Ehrlichs Reaktion beim Kochen schwach positiv.

2, 5-Dimethyl-4-carboxäthyl-3-formylpyrrol.³⁾



Darstellung: 4,7 g 2, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol werden in 60 cem abs. Äther aufgeschlemmt und mit 3 cem wasserfreier Blausäure versetzt, durch Kältemischung gekühlt

¹⁾ H. Fischer u. W. Zerweck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **55**, 1953—1954 [1922].

²⁾ H. Fischer u. Ma. Kaan, Zeitschr. f. physiol. Chemie **120**, 270 [1922].

³⁾ H. Fischer u. W. Zerweck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **55**, 1947 [1922].

und trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Das salzsaure Imin wird über Nacht zur Entfernung anhängenden Chlorwasserstoffs in einen Exsiccator mit festem Natriumhydroxyd gestellt. Dann wird es in kaltem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und hierauf auf dem Wasserbade erwärmt. Beim langsamen Erkalten scheidet sich der Aldehyd aus. Ausbeute 76,5%.

Eigenschaften: Lange, farblose Nadeln aus heißem Wasser. Schmelzpunkt 151—151,5°. Sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, Essigester, weniger leicht in Äther und Benzol, schwer in Ligroin und Petroläther, in kaltem Wasser fast unlöslich. Leicht in kalter konz. Salzsäure, wird aus dieser Lösung durch Natronlauge gefällt. Fuchsin-schweflige Säure wird nicht gerötet, die Ehrlichsche Reaktion ist erst in der Hitze positiv. — Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Kondensiert sich nicht mit 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol, gibt aber das Formyl ab, so daß sich Bis(3, 5-dimethyl-4-carboxäthylpyrrol)methenchlorhydrat bildet.

Phenylhydrazon $C_{16}H_{19}O_2N_3$. Schwach gelblich gefärbte, glitzernde Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 145,5°.

Azlacton $C_{19}H_{18}O_4N_2$, durch Kondensation mit Hippursäure durch Essigsäureanhydrid. Gelbe Nadeln mit rotbraunem Oberflächenglanz. Schmelzpunkt 195°.

2, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-3-methylchlorid.¹⁾

Mol.-Gewicht: 215,63.

Zusammensetzung: 55,67% C, 6,54% H, 14,84% O, 6,5% N, 16,44% Cl, 13,47% C_2H_5 .
 $C_{10}H_{14}O_2NCl$.

Darstellung: Durch Vermischen äquimolekularer Mengen des 2, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrols und Chlormethyläther, beide in Äther gelöst.

Eigenschaften: Rötliches Öl, amorph erstarrend. Unlöslich in Ligroin, Benzol, Xylol, löslich in Alkohol, Eisessig. Geht durch Wasser in Bis(2, 5-dimethyl-4-carboxäthylpyrrol)methan über.

3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrolenyl-diphenylmethen.²⁾

Mol.-Gewicht: 331,29.

Zusammensetzung: 79,72% C, 6,39% H, 9,66% O, 4,23% N, 8,77% C_2H_5 .
 $C_{22}H_{21}O_2N$.

Darstellung: 1,1 g 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrroldiphenylcarbinol werden in 20 cem Eisessig 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei intensive Gelbfärbung auftritt. Nach dem Abkühlen wird mit wenig Wasser versetzt, der hellgelbe Niederschlag abgesaugt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert.

Eigenschaften: Feine gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 178°. Unzersetzt destillierbar. In Alkohol, Eisessig, heiß löslich, in Aceton, Chloroform, Benzol, Essigester auch bei Zimmertemperatur leicht löslich, kaum in Wasser und Ligroin.

2, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol (III. Erg.-Bd., S. 62).

Darstellung und Ausbeute³⁾.

Eigenschaften: Wird rasch verseift durch 30proz. alkoholische Kalilauge, nicht durch Ammoniak. Läßt sich mit 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthyl-2-formylpyrrol nicht kondensieren⁴⁾, gibt mit wasserfreier Blausäure 2, 5-Dimethyl-4-carboxäthyl-3-formylpyrrol⁴⁾, mit Chlormethyläther ein Kondensationsprodukt, das sich mit Wasser zum Bis(2, 5-dimethyl-carboxäthylpyrrol)methan umsetzt³⁾. Läßt sich mit Furfurol kondensieren³⁾.

2, 5-Dimethyl-pyrrol-4-carbonsäure (III. Erg.-Bd., S. 62).

Geht mit Aldehyden keine Kondensation ein³⁾.

¹⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 146 [1922].

²⁾ H. Fischer u. Ma. Kaan, Zeitschr. f. physiol. Chemie **120**, 272 [1922].

³⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 144 [1922].

⁴⁾ H. Fischer u. W. Zerweck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **55**, 1947 [1922].

3,5-Diessigsäurepyrrol-2,4-dicarbonsäure (III. Erg.-Bd., S. 70).

Tetramethylester $C_{14}H_{17}O_8N^1$, aus Acetondicarbonsäuremethylester in Eisessig durch Natriumnitrit und Reduktion mit Zinkstaub. Büschlig gruppierte Krystalle. Schmelzpunkt 98—99°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Wird beim Erwärmen mit Alkalien rasch vollständig verseift. Partielle Verseifung trat beim Rohprodukt, in dessen Lösung Zinkacetat vorhanden war, durch schwach Alkalischemachen bei Zimmertemperatur ein. Hierbei bildete sich ein Zinksalz ($C_{12}H_{11}O_8N$) $Zn + 5 H_2O$.

5-Methyl-3-Oxy-4-carboxäthylpyrrol.²⁾

Mol.-Gewicht: 169,14.

Zusammensetzung: 56,78% C, 6,56% H, 28,28% O, 8,28% N, 17,18% C_2H_5 .



Darstellung: Aus α -Chloracetyl β -aminocrotonsäureester durch alkoholisches Kali unter Eiskühlung²⁾.

Eigenschaften: Schwach gelblichgefärbte Blättchen. Zersetzungspunkt 215°. Mäßig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, in Alkohol und Äther schwer löslich, in Alkalien löslich wobei sich die Farbe vertieft. In alkoholischer Lösung besteht nur die Enolform³⁾, sie wird durch Eisenchlorid braun gefärbt. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird durch das Pyrrol kirschrot. Ammoniakalische Silberlösung wird reduziert. Läßt sich weder durch Dimethylsulfat noch durch Diazomethan methylieren³⁾. Wird durch Jodwasserstoff-Eisessig sowie durch Natriummethylat bei 220—230° total zersetzt⁴⁾.

Kuppelt in alkalischer Lösung mit Diazoniumchlorid zum 2-Benzolazo-3-oxy-5-methyl-4-carboxäthylpyrrol $C_{14}H_{15}O_3N_3$ ²⁾. Braungelbe Nadeln. Schmelzpunkt 225—226°.

Gibt mit salpetriger Säure in wässriger Lösung eine Isomitrosoverbindung $C_8H_{10}O_4N_2$ ²⁾, die in zwei Formen auftritt: a) Hellgelbe Nadeln. Zersetzungspunkt 175°, in Alkohol, Eisessig, Wasser löslich, wird durch Soda und Ammoniak gelöst, Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung gelbgrüne Färbung. b) Olivengrüne Blätter aus heißem Wasser, Zersetzungspunkt 177°, ist in Alkohol leicht löslich, entsteht aus der warmen alkoholischen Lösung der ersten Form auf Zusatz von wenig konz. Salzsäure. — Gibt mit Natriumnitrit in Eisessig 2-Nitrimino-3-Keto-5-methyl-4-carboxäthylpyrrolin $C_8H_9O_5N_3 + H_2O$ ²⁾. Gelbe, glänzende, flache Nadeln aus heißem Wasser, verpufft zwischen 201—214°. In Alkohol, Eisessig, in Alkalien löslich, gibt die Thiele-Lachmannsche und die Liebermannsche Reaktion. Addiert in alkoholischer Lösung Ammoniak²⁾.

Wird in wässriger Lösung durch Eisenchlorid zum **Bis(5-methyl-4-carboxyäthylpyrrolin)-2-indigo** oxydiert. $C_{16}H_{18}O_6N_2$. Mikroskopisch kleine Nadeln von ziegelroter Farbe. Verkohlt bei 220—225°²⁾.

Kondensiert sich mit Isatin unter dem Einfluß konz. Schwefelsäure zum **(5-Methyl-4-carboxyäthylpyrrolin)-2-indolindigo** $C_{16}H_{14}O_4N_2$. Dunkelrotes Pulver, verkohlt bei 220—225°²⁾.

Verwandelt sich durch konz. Salzsäure in zwei Stoffe: a) ein unter Wasseraustritt entstandenes Produkt $C_{16}H_{20}O_5N_2$, fast farblose Blätter, in Wasser unlöslich, mäßig löslich in Alkohol und Äther. Durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung vorübergehend grün.

b) Ein Anlagerungsprodukt aus zwei Molekeln $C_{16}H_{22}O_6N_2$. Rotbraune Nadeln aus Alkohol. Lagert Chlorwasserstoff an und gibt damit grünlich gefärbte Nadeln, die leicht Salzsäure verlieren. Die heiße braune Lösung in Alkohol schlägt auf Zusatz von Wasser in Grün um, wobei dann das Produkt a) entsteht²⁾.

Die Kondensation mit Aldehyden und mit Aceton erfolgt zwischen einem Molekül des Pyrrols und einem Molekül des Aldehyds resp. Aceton⁵⁾.

I. 5-Methyl-3-Oxy-4-carboxäthylpyrrolenyl-2-p-methoxyphenylmethan $C_{16}H_{17}O_4N$. Mit Anisaldehyd durch primäres Kaliumsulfat.

¹⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 159 [1922].

²⁾ E. Benary, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 1363 [1913].

³⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 149 [1922].

⁴⁾ H. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chem. **89**, 266 [1914].

⁵⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 150 [1922].

Gelb gefärbte Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 210°. Leicht löslich in Aceton und Alkohol, Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Wasser, löslich in starken Alkalien durch verdünnte Säuren wieder fällbar. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid Rotfärbung. Die Ehrlichsche Reaktion ist negativ.

II. [5-Methyl-3-Oxy-4-carboxäthylpyrrolenyl]-2-furylmethan $C_{13}H_{13}O_4N$. Durch Kondensation mit Furfurol. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 177° unter Zersetzung. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, sehr schwer in Äther, in konz. Schwefelsäure mit tieferer Farbe. Starke Alkalien lösen. Mit Eisenchlorid und Ehrlichs Reagens wie I.

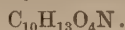
III. 5-Methyl-3-Oxy-4-carboxäthylpyrrolenyl-2-p-dimethylaminophenylmethan $C_{17}H_{20}O_3N_2$. Durch Kondensation mit p-Dimethylaminobenzaldehyd.

Rote Krystalle aus Alkohol, leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, die letztere Lösung fluoresziert grün. Unlöslich in Wasser, starke Alkalien lösen. Zersetzt sich beim Erhitzen.

IV. 2-Isopropyliden-5-Methyl-3-Oxy-4-carboxäthylpyrrolenin $C_{11}H_{16}O_3N$. Aus der Lösung des Pyrrols in Aceton unter dem Einfluß starker Natronlauge unter Kühlung, fällt beim Neutralisieren mit Essigsäure aus, nachdem der Überschuß des Acetons durch Absaugen entfernt ist.

Schwachgelbe kurze Nadeln aus Alkohol, leicht löslich in Eisessig und Aceton, wenig in Äther und Benzol. Besitzt basische und saure Eigenschaften, Eisenchlorid gibt in alkoholischer Lösung eine Farbreaktion, Kaliumpermanganat oxydiert die Lösung in Aceton sofort. Zersetzt sich zwischen 180—200°¹⁾.

5-Methyl-3-acetoxy-4-carboxäthylpyrrol.¹⁾



Darstellung: Durch Acetylierung des 5-Methyl-3-Oxy-4-carboxäthylpyrrols mit Hilfe von Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat im Wasserbade.

Eigenschaften: Monokline farblose Zwillinge aus Wasser, stabförmige Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt 120°. Löslich in Äther und Aceton. Ist gegen Permanganat beständig, gibt keine Reaktion mit Eisenchlorid. Mit Ehrlichs Reagens und mit Diazobenzolsulfonsäure treten Färbungen auf. Das Acetyl wird leicht verseift.

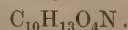
5-Methyl-3-acetoxy-2-acetyl-4-carboxäthylpyrrol.¹⁾



Darstellung: Aus 5-Methyl-3-Oxy-4-carboxäthylpyrrol durch Essigsäureanhydrid unter Zusatz weniger Tropfen konz. Schwefelsäure.

Eigenschaften: Hellgelbe Nadeln, Schmelzpunkt 167°, löslich in Benzol, in Ligroin unlöslich. Beständig gegen Permanganat. Das in Stellung 3 befindliche Acetyl wird leicht verseift.

5-Methyl-3-oxy-2-acetyl-4-carboxäthylpyrrol.¹⁾



Darstellung: Aus dem in „3“ acetylierten Pyrrol $C_{12}H_{15}O_5N$ durch Verseifung des Acetyls.

Eigenschaften: Farblose, verfilzte Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 199°. Schwer löslich in Äther, leichter in Benzol und Aceton. Kaliumpermanganat oxydiert rasch. Semi-carbazon. $C_{11}H_{16}O_3N_4$.

1,5-Dimethyl-3-oxy-4-carboxäthylpyrrol.²⁾



Darstellung: Aus Methylaminocrotonsäureester und Chloracetylchlorid in abs. Alkohol bildet sich unter dem Einfluß von Pyridin α -Chloracetyl- β -methylaminocrotonsäureester (weiße Nadeln aus Wasser, Schmelzpunkt 50,5—51°. $C_9H_{14}O_3NCl$, der durch alkoholisches Kali in das Pyrrolderivat übergeht.

¹⁾ W. Küster u. P. Schlaack, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 151—155 [1922].

²⁾ E. Benary, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 1372 [1913].

Eigenschaften: Sehr hygroskopische Krystalle, in organischen Solventien außer Äther und Petroläther leicht löslich. Eisenchlorid erzeugt in wässriger Lösung eine dunkelrote Färbung. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird durch das Pyrrol rot gefärbt. Ammoniakalische Silberlösung wird stark reduziert.

Gibt mit salpetriger Säure in wässriger Lösung die 2-Isonitrosoverbindung $C_6H_{12}O_4N_2$. Citronengelbe Nadeln aus Wasser. Zersetzungspunkt $162,5^\circ$. Mäßig löslich in Alkohol, Eisessig, Wasser, löslich durch Soda und Ammoniak, aus dieser Lösung durch Säuren fällbar. Läßt sich durch Natronlauge zur 1,5-Dimethyl-3-keto-2-isonitrosopyrrolin-4-carbonsäure $C_7H_8O_4N_2$ verseifen. Zersetzungspunkt $154-155^\circ$. Farblose Nadeln aus Wasser.

Gibt in essigsaurer Lösung durch Natriumnitrit das 1,5-Dimethyl-2-nitrimino-3-keto-4-carboxäthylpyrrolin $C_9H_{11}O_5N_3 + H_2O$. Orangefarbene Nadeln aus heißem Wasser. Zersetzungspunkt 200° . Verliert das Wasser bei 100° im Vakuum. Schwer in Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig löslich, in Soda oder Ammoniak mit roter Farbe. In alkoholischer Lösung addiert sich Ammoniak zu $C_9H_{14}O_5N_4$, brauner Niederschlag.

Das Nitrimin zersetzt sich beim Stehen mit 5 proz. Natronlauge, so daß Acetonoxalsäurenitramid $CH_3COCH_2COCONHNO_2$ ($C_5H_6O_5N_2$) entsteht.

II. Zweikernige Pyrrolderivate.

A. Substitution in $\alpha\alpha'$ Stellung.

α -Dipyrrylmethan¹⁾ (III. Erg.-Bd., S. 71).

Darstellung: Durch Reduktion des Hydrazons des α -Dipyrrylketons mit Natriumäthylat bei 150° .

Eigenschaften: Sp. 12 mm $163-167^\circ$. Schmelzpunkt 73° , aus Ligroin umkrystallisiert.

Das Dipyrrylketon liefert durch Reduktion mit Wasserstoff und Platin α -Dipyrrolidylmethan. Sp. 15 mm $112-122^\circ$. Wasserklare Base, stark alkalisch reagierend. Das Rohprodukt enthält mehrere stereoisomere Formen, ist in schwefelsaurer Lösung beständig gegen Permanganat.

Bis-(3,5-dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-)methan

(III. Erg.-Bd., S. 77).



Geht durch konz. Salpetersäure in 3,5-Dimethyl-4-carboxäthyl-2-nitro-pyrrol über²⁾, wird durch Chromsäure zu Methylcarboxäthylmaleinimid oxydiert³⁾.

Die Estergruppen sind durch wässriges oder alkoholisches Kali nicht verseifbar³⁾. Wird durch Chloranil unter Zusatz von Salzsäure zum Farbsalz oxydiert³⁾.

Bildet sich aus 3,5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol und 3,5-Dimethyl-4-carboxäthyl-2-formylpyrrol²⁾.

Bis-(3,5-dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-)methenchlorhydrat

(III. Erg.-Bd., S. 78).



Bildet sich beim Kochen von 3,5-Dimethyl-4-carboxäthyl-2-formylpyrrol mit verdünnter Salzsäure oder aus dem genannten Aldehyd und 3,5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol unter dem Einfluß konz. Salzsäure²⁾.

Geht durch konz. Salpetersäure in 3,5-Dimethyl-4-carboxäthyl-2-nitropyrrol über²⁾, wird durch Chromsäure zum Methylcarboxäthylmaleinimid oxydiert³⁾.

¹⁾ K. Hess u. Fr. Anselm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **54**, 2310 [1921].

²⁾ H. Fischer u. W. Zerweck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **55**, 1947—1953 [1922].

³⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 141—143 [1922].

Bis-(3, 5-dimethyl-4-carboxäthyl-pyrrol-2-)m-nitrophenylmethan.¹⁾

Mol.-Gewicht: 467,39.

Zusammensetzung: 64,21% C, 6,25% H, 20,54% O, 8,99% N, 12,43% C₂H₅.
C₂₅H₂₃O₆N₃.**Darstellung:** Aus 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol und m-Nitrobenzaldehyd in Alkohol durch konz. Schwefelsäure.**Eigenschaften:** Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 180°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, schwer in Äther, in Eisessig mit rosaroter Farbe. Läßt sich durch Chloranil unter Zusatz von Salzsäure zum Farbsalz oxydieren.**Bis-(3, 5-dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-)furylmethan.¹⁾**

Mol.-Gewicht: 412,36.

Zusammensetzung: 66,96% C, 6,84% H, 19,40% O, 6,79% N, 14,09% C₂H₅.
C₂₃H₂₆O₅N₂.**Darstellung:** Aus 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol und Furfurol durch Schmelzen auf dem Wasserbade unter Zusatz von primärem Kaliumsulfat.**Eigenschaften:** Farblose Nadeln aus Alkohol, in Aceton und Eisessig leicht, in Äther schwer löslich. Schmelzpunkt 176°. Wird in Acetonlösung durch Chloranil und Salzsäure zum Farbsalz oxydiert.**Bis-(3, 5-dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-)p-methoxyphenylmethan²⁾**
(III. Erg.-Bd., S. 78).Mol.-Gewicht: 452,4, ebullioskopisch in abs. Alkohol bestimmt²⁾.

Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform, Essigester, schwer in wässrigen Säuren. Gibt beim Erhitzen mit wässriger Eisenchloridlösung eine orangebraune Färbung.

Bis-(3, 5-dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-)methylbenzaldehyd.³⁾

Mol.-Gewicht: 450,39.

Zusammensetzung: 69,30% C, 6,71% H, 17,76% O, 6,22% N, 12,90% C₂H₅.
C₂₆H₃₀O₅N₂.**Darstellung:** Terephthalaldehyd und 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol werden in alkoholischer Lösung durch Salzsäure kondensiert. Das sich abscheidende Produkt wird aus Alkohol umkrystallisiert, wobei ein zweiter Stoff ungelöst bleibt.**Eigenschaften:** Leicht löslich in Aceton, Eisessig, heißem Essigester, Chloroform und Alkohol, schwer in Benzol, Äther, Petroläther. Schmelzpunkt 202,5°. Gibt mit 10proz. wässriger Eisenchloridlösung eine braunrote Färbung beim Kochen.**Phenylhydrazon** C₃₂H₃₆O₄N₄, aus dem Aldehyd und Phenylhydrazin in wenig Alkohol, Fällen mit Wasser und Digerieren mit verdünnter Salzsäure. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Eisessig mit brauner, in warmem Benzol mit blauer Farbe, schwer löslich in Wasser, Äther und Petroläther.**B. Substitution in $\beta\beta$ -Stellung.****Bis-(2, 5-dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-3-)methan**
(III. Erg.-Bd., S. 83)¹⁾.

Läßt sich durch wässrige oder alkoholische Lauge nicht verseifen, auch nicht durch Äthylat. Entsteht aus dem Kondensationsprodukt von 2, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol und Chlormethyläther beim Eintragen in Wasser.

¹⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 142 [1922].²⁾ H. Fischer u. V. Luckmann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **120**, 274 [1922].³⁾ H. Fischer u. Ma. Kaen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **120**, 275 [1922].

Bis-(2, 5-dimethyl-4-carboxäthyl-pyrrol-3-)furylmethan.

Mol.-Gewicht: 412,36.

Zusammensetzung: 66,96% C, 6,84% H, 19,40% O, 6,79% N, 14,09% C_2H_5 .

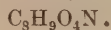


Darstellung: Aus 2, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol und Furfurol auf dem Wasserbade unter Zusatz von primärem Kaliumsulfat.

Eigenschaften: Farblose Nadeln aus Alkohol, leicht löslich in Aceton, Eisessig, Alkohol und Äther. Konz. Schwefelsäure löst mit tieferer Farbe. Die Ehrlichsche Reaktion ist negativ. In Acetonlösung wird durch Chloranil und Salzsäure Oxydation zum roten Farbsalz bewirkt.

Derivate der Maleinsäure.

Methylcarboxäthylmaleinimid.¹⁾



Darstellung: Aus 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol oder aus Bis(3, 5-dimethyl-4-carboxäthyl-pyrrol-2)-methenchlorhydrat durch Oxydation mit Chromsäure.

Eigenschaften: Farblose Nadeln, leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, schwer in Wasser. Schmelzpunkt 127°. Geht bei der Verseifung in Citraconsäure über.

¹⁾ W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **121**, 144—143 [1922].

Sachverzeichnis.

- Acetobromglucose 827.
 Acetsalicyloyltheobromin 125.
 Acetyl-desoxycholsäure 190.
 Achroocellulose 328.
 Achroodextrin 264.
 Acidcellulose 314.
 Acrolein-Lignin 335.
 Adenin 114.
 — 6-Aminopurin, Vorkommen, Eigenschaften des 121.
 Adeninuracildinucleotid, Zusammensetzung, Darstellung der 101.
 — Derivate, Salze des 102.
 — Spaltungsprodukt aus Hefenucleinsäure 99.
 Adenin-d-glucosid 826.
 Adenosin 110.
 Adenosinphosphorsäure, Zusammensetzung, Eigenschaften, Darstellung der 102.
 Additionsverbindungen 188.
 190.
 Adonit 660.
 Ätiohämin 20.
 Ätioporphyrin 23.
 Agar-agar 230.
 Akaziengummi 220.
 Albamin 725.
 Aldehydsäuren 714.
 Aldehydschleimsäure 719.
 Aldoheptosen 552.
 Algin 231.
 Alginsäure 231.
 Alkohol, Wirkung des — auf die Harnsäureproduktion 119.
 Alkohole der Zuckerreihe 657.
 Alkylgalaktoside 829.
 Allantoin, Verminderung der Ausscheidung von — durch Schilddrüsensubstanz 119.
 Allocaffein 141.
 d-Allonsäure 697.
 Alloxansaurer Harnstoff 133.
 Allyl- β -d-galaktosid 833.
 β -Allylglucosid 784.
 2-Allylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin 145.
 2-Allylmercapto-4-methyl-6-alloxyypyrimidin 146.
 d-Altronsäure 697.
 d-Altrose 529.
 Ameisensäure 185, 190.
 Aminoheptonsäuren 741.
 5-Aminopseudoharnsäure 132.
 6-Aminopurin, s. Adenin.
 2-Amino-6-oxypurin, s. Guanin.
 Amygdalin 892.
 d-Amygdalinsäure.
 1-Amygdalinsäure 896.
 Amygdalobiose 596.
 Amygdalose 596.
 Amylocellulose 262.
 Amylodextrin 263.
 Amyloid 313.
 Amylopektin 261.
 Amylose 261.
 Anhydrid einer nicht näher bekannten Ketose 561.
 α , α' -Anhydrotaloschleimsäure 709.
 Anhydrobis-(dimethyloxy- γ -methylglucosidmonoaceton) 781.
 Anhydrobiose aus Cellulose 626.
 Anhydrobiosen 625.
 Anhydrodigitoxigenin 873.
 Anhydrogalaktonsäure 701.
 Anhydrogitalin 876.
 Anhydroglucosen 555.
 Anhydro-d-gulonsäure 701.
 Anhydrohexosen 555.
 Anhydro-d-idozuckersäure 710.
 Anhydro-d-mannonsäure 701.
 Anhydrotalonsäure 701.
 α , α' -Anhydrotaloschleimsäure 710.
 Anhydrotetrasaccharide 632.
 Anhydrosäuren der Kohlenhydrate 701.
 α , α' -Anhydroschleimsäure 709.
 Anhydrosedoheptose 561.
 α , α' -d-Anhydrozuckersäure 711.
 α , α' -1-Anhydrozuckersäure 711.
 Anil des Methylesters des Anhydrids der dreibasischen Hämatinsäure 93.
 Anhydrid des Bis (2, 3-dimethyl-4-carboxypyrryl-5-) methan 73.
 — der dreibasischen Hämatinsäure 93.
 β -Anisyl-d-glucosid 793.
 Anti-erythrit 657.
 Araban 220.
 l-Arabinose 379.
 d-Arabinose 381.
 d, l-Arabinose 382.
 Arabinoside 760.
 l-Arabit 660.
 l-Arabonsäure 684.
 d-Arabonsäure 685.
 Arbutin 844.
 Arthritose 552.
 Atractylin 890.
 Apocholsäure 197.
 Apocoffein 139.
 Arginin, Beziehungen zur Harnsäurebildung im Körper 116.
 Artamin, Steigerung der Harnsäureausscheidung durch 119.
 Äsculin 859.
 5-Äthoxypseudoharnsäure 132.
 5-Äthoxypyrimidin-2-thioglykolsäure 149.
 Äthylammoniumsalz 133.
 5-Äthylammopseudoharnsäure 133.
 Äthylbutyrat 183.
 Äthylcellobiosid 838.
 Äthylcellosid 838.
 Äthyl-diäthoxyacetat 151.
 Äthylenglykol- β -mono-d-galaktosid 833.
 Äthylenglykol- α -d-monoglucosid 785.
 Äthylenglykol- β -d-monoglucosid 785.
 β -Äthyl-d-fructosid 836.
 α -Äthyl-d-galaktosid 831.
 β -Äthyl-d-galaktosid 831.
 α -Äthyl-d-glucosid 782.
 β -Äthyl-d-glucosid 782.
 Äthylglykolid 759.
 2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin 148.
 2-Äthylmercapto-5-äthoxy-pyrimidin 148.
 2-Äthylmercapto-4-diäthoxymethyl-5-methyl-6-pyrimidin 152.
 2-Äthylmercapto-5-methyl-6-oxypyrimidin-4-aldehyd 152.
 — Phenylhydrazon des 153.
 2-Äthylmercapto-4-methylpyrimidin 150.

- 2-Äthylmercapto-6-oxy-4-alde-
 hydropyrimidin 147.
 — Diäthylacetat des 147.
 2-Äthylmercapto-4-phenyl-6-
 amino-oxy-pyrimidin 143.
 2-Äthylmercapto-4-phenyl-
 6-chlorpyrimidin, Darstel-
 lung des 143.
 2-Äthylmercapto-4-phenyl-
 6-oxy-pyrimidin 143.
 2-Äthylmercaptopyrimidin,
 Hydrochlorid des 150.
 Äthyl- α -methyl- γ - γ -diäthoxy-
 acetoacetat 151.
 α -Äthylthio-glucosid 808.
 β -Äthylthioglucosid 809.
 7-Äthyluramil 133.
 Atophan, 2-Phenylchinolin-
 4-carbonsäure 119.
 — Steigerung der Harnsäure-
 ausscheidung durch 120.
 Azobenzol 188.

Baptisin 888.
 Bassorin 221.
 Benzaldehydapocholsäure 198.
 Benzaldehyd-choleinsäure 185.
 Benzol-apocholsäure 198.
 Benzol-choleinsäure 185.
 2-Benzoylmethylmercapto-
 4-methyl-6-äthoxy-pyrimi-
 din 150.
 2-Benzoylmethylmercapto-
 4-methyl-6-oxy-pyrimidin
 151.
 Benzoylsalicyloxytheobromin
 125.
 1-Benzyl-2-allylmercapto-
 4-methyl-6-oxy-pyrimidin
 146.
 β -Benzyl-d-galaktosid 834.
 2-Benzylmercapto-3-benzol-
 6-oxy-pyrimidin 154.
 2-Benzylmercapto-6-chlorpyri-
 midin, Darstellung des 154.
 α -Benzylthioglucosid 810.
 β -Benzylthioglucosid 810.
 Benzylthiourethanglucosid
 818.
 Bernsteinsäure 209.
 Betain des Diäthyläthers des
 Hämatoporphyrins 26.
 Bilansäure 193, 194, 200, 202,
 209, 212.
 Bilihämin 38.
 Bilinigrin 38.
 Biliobansäure 197, 201.
 Bilirubin 33.
 — ammonium 36.
 — azobenzolsulfonsäure 35.
 — bisazobenzol 35.
 — Mono- 35.
 Biloidansäure 200, 202, 209.
 Bi(3, 4-Methyläthylpyrrol-azo-
 p-toluol) hydrochlorid 42.
 Bioluminescenz der Purine 113.
 Biosen unbekannter Natur 625.
 Bioside 836.
 Bis(3, 5-dimethyl-2-acetyl-
 pyrrol)methan 82.
 Bis(3, 5-dimethyl-2-acetyl-
 pyrrol)methylmethan 82.
 Bis(3, 5-dimethyl-2-acetyl-
 pyrrol)vinylmethan 83.
 Bis(3, 5-dimethyl-4-acetyl-
 pyrrol-2)methan 73.
 Bis(3, 5-dimethyl-4-acetyl-
 pyrrol)methan 74.
 Bis(3, 5-dimethyl-2-acetyl-
 pyrrol)methylmethan 75.
 Bis(3, 5-dimethyl-4-acetyl-
 pyrrol)-p-dimethylamino-
 phenylmethan 79.
 Bis(2, 3-dimethyl-4-äthylpyr-
 ryl)methan 73.
 Bis(3, 5-dimethyl-4-carbox-
 äthylpyrrol)methan 77.
 Bis(3, 5-dimethyl-4-carbox-
 äthylpyrrol)methylmethan
 75.
 Bis(3, 5-dimethyl-4-carbox-
 äthylpyrrol)methylmethan
 78.
 Bis(3, 5-dimethyl-4-carbox-
 äthylpyrrol)-p-nitrophenyl-
 methan 78.
 Bis(3, 5-dimethyl-4-carbox-
 äthylpyrrol)phenylmethan
 78.
 Bis(3, 5-dimethyl-4-carbox-
 äthylpyrrol)p-dimethyl-
 aminophenylmethan 79.
 Bis(2, 5-dimethyl-4-carbox-
 äthylpyrrol)-p-dimethyl-
 aminophenylmethan 84.
 Bis(2, 5-dimethyl-4-carbox-
 äthylpyrrol)-p-dimethyl-
 aminophenylmethenhydro-
 chlorid 85.
 Bis(2, 5-dimethyl-4-carbox-
 äthylpyrrol)methan 83.
 Bis(2, 5-dimethyl-4-carbox-
 äthylpyrrol)-p-methoxy-
 phenylmethan 84.
 Bis(2, 5-dimethyl-4-carbox-
 äthylpyrrol)methylendioxy-
 phenylmethan 84.
 Bis(2, 5-dimethyl-4-carbox-
 äthylpyrrol)-p-nitrophenyl-
 methan 84.
 Bis(2, 5-dimethyl-4-carbox-
 äthylpyrrol)-m-nitrophe-
 nylmethan 84.
 Bis(2, 5-dimethyl-4-carbox-
 äthylpyrrol)-p-oxy-m-
 methoxyphenylmethan 84.
 Bis(2, 5-dimethyl-4-carbox-
 äthylpyrrol)-o-oxyphenyl-
 methan 84.
 Bis(2, 5-dimethyl-4-carbox-
 äthylpyrrol)phenylmethan
 83.
 Bis(2, 5-dimethyl-4-carbox-
 äthylpyrrol)styrylmethan
 84.
 Bis(2, 3-dimethyl-4-propion-
 säurepyrrol)-1, 2-dioxy-
 äthan 76.
 Bis(2, 3-dimethyl-4-propion-
 säurepyrrol)methen 76.
 Bis(3, 5-pimethylpyrrol-2)-
 methan 72.
 Bis(3, 5-dimethylpyrrol-4)-
 methan 80.
 Bis(2, 5-dimethylpyrrol-4)-
 methen 80.
 Bis(2, 3-dimethylpyrrol-5)-
 methenchlorhydrat 73.
 Bis(2, 3, 5-trimethylpyrrol)
 methan 81.
 Bis(2, 5, 2', 4'-tetramethyl-3-
 acetylpyrrol-4', 5')-methen-
 perchlorat 85.
 Bis(2, 5, 2', 4'-tetramethyl-3'-
 carboxäthylpyrrol-4, 5')-
 methenchlorhydrat 85.
 Bis(2, 5, 2', 4'-tetramethylpyr-
 ryl-4, 5')-methenperchlorat
 85.
 Blut, Gehalt des — an Purinen,
 Harnsäure, Allantoin 116.
 β -1-Borneol-d-glucosid 805.
 Brenzcholidansäure 194, 195,
 205.
 Brenzdesoxybilansäure 193,
 205, 209.
 Brenz-isodesoxy-bilansäure
 194.
 Brenzlithobilansäure 188.
 Brenz-prosolanellsäure 206.
 Brenzsäure $C_{24}H_{36}O_5$ 192.
 Brenzsolanellsäure 207.
 β -Bromallyl-d-glucosid 784.
 α -Brom-hämin 15.
 β -Brom-hämin 16.
 Bufotalin 182.
 Buttersäureapocholsäure 198.
 Butyro-choleinsäure.

Campher 188.
 Campherapocholsäure 198.
 β -Camphenhydrat-d-glucosid
 807.
 Caprylo-choleinsäure 185.
 Caramelan 681.
 6-Carboäthyl-oxyphenyltheo-
 brominkohlensäureester
 125.
 Carbomethoxysalicyloxytheo-
 bromin 125.
 Carboxylierte Hämatinsäure
 94.
 Carboxyl-lignin 336.
 Carcinomgewebe, Nucleopro-
 teide im 96.
 β -Carvacryl-l-arabinosid 760.
 β -Carvacryl-l-xylosid 761.
 Cellobial 640.

- Cellobiose 598.
 Celloisobiose 600.
 Cellobioside 837.
 Cellosan 625.
 Cellose 598.
 Cellosido-glykolsäure 839.
 Cellosido-d, l-mandelsäure 841.
 Celloxyl-gluconylsulfid 654.
 Celloxyl-glucosylselenid 655.
 Cellulosederivate 311.
 Cellulosedextrine 274.
 Cellulosen 283.
 — echte, 283.
 Cellulosenitrate 316.
 Ceryl-d-glucosid 783.
 Cetyl-d-glucosid 782.
 Chinin 188.
 Chitarsäure 701.
 Chitosan 722.
 Chitonsäure 698.
 d-Chitosamin(α -Aminogalakton)-säure 769.
 d-Chitosamin(α -Aminomannonsäure) 737.
 d-Chitosamin(α -Aminotalon)-säure 739.
 d-Chitosaminsäure 737.
 Chitose 551.
 Chitin 721.
 Chloradenin-d-glucosid 827.
 2-Chlor-5-äthoxy pyrimidin 149.
 α -Chlorcholestanon 167.
 β -Chlorcholestanon u. Umwandlungsprodukte 167, 168.
 Chlorhydrat des Bis(3, 5-dimethyl-4-acetyl-pyrryl)-p-dimethylaminophenylcarbinol-Eisenchlorid 79.
 Chlorhydrat des Bis(3, 5-dimethyl-4-carboxäthylpyrryl)-p-dimethylaminophenylcarbinol 80.
 2-Chlorhypoxanthin-d-glucosid 827.
 5-Chlorpseudoharnsäure 132.
 Chlorthephyllin-d-glucosid 825.
 Choladiensäure 183, 184, 185.
 β -Choladiensäure 188, 190, 191.
 Cholalsäure 195.
 Cholan 183.
 α -Cholandionsäure 191.
 β -Cholanontrisäure 199.
 Cholansäure 182, 185, 187, 192, 202, 211.
 Cholansäureaminocarbonsäure 193.
 Cholatriensäure 183, 197.
 β -Cholantrisäure 200.
 Choleinsäure 182, 184, 188, 197, 198.
 Cholensäure 187.
 Cholestadien-4, 6-on-8 172.
 Cholestan 182.
 Cholestan, Säure aus 176.
 Cholestadiol-4, 7 166.
 Cholestandion-4, 8 172.
 Cholestandion und Oxydationsprodukte 171.
 Cholestandion-ol 171.
 β -Cholestanol u. Ester 160.
 β -Cholestanol u. Pseudokoprosterin 162.
 γ -Cholestanol 162.
 δ -Cholestanol 161.
 ε -Cholestanol 161.
 Cholestanole, Oxydationsprodukte der 162ff.
 Cholestanon-6 168.
 Cholestanon-7 169.
 Cholestanon-8 170.
 Cholestanon-7-diol-4, 6 174.
 Cholestanon-ol 165, 172.
 Cholestanon-4-ol-7-benzoat 166.
 Cholestantriol 173, 174.
 Cholesten, Oxydationsprodukte • des — 170.
 Cholestendion 171.
 Cholesten-5-ol-8 173.
 Cholestenon 164.
 Cholesten-6-on-8 (Oxocholesten) 169.
 Cholesten-6-on-8-ol-4 172.
 α -Cholestenonol 171.
 Cholesterin 156, 182, 188.
 — Nitroderivate des 164.
 — u. Lithiumchlorid 159.
 Cholesterin-d-glucosid 783.
 Cholesterinoxyde 174.
 Cholesterinschwefelsäure 159.
 Cholesteryl-nitrobenzoate 159, 160.
 β -Cholestylbenzoat 160.
 β -Cholestylchloracetat 160.
 β -Cholestylcinnamat 161.
 β -Cholestylformiat 160.
 β -Cholestylpropionat 160.
 β -Cholestylstearat 160.
 Choloidansäure 188, 193, 194.
 Cholsäure 182, 194, 195, 209.
 Cholycholsäure 197.
 Chondridin 727.
 Chondroitin 726.
 Chondroitinschwefelsäure 726.
 Chondronsäure 701.
 Chondrosamin 734.
 Chondrosaminoheptonsäure 742.
 Chondrosaminsäure 739.
 Ciliansäure 202.
 Citraconsäureimid 88.
 Coffein, 1, 3, 7-Trimethyl-2, 6-dioxypurin, Derivate des 126.
 — Unterscheidung des — vom Theobromin 125.
 Coniferin 859.
 Convallaretin 889.
 Convallarin 889.
 Convolvulin 889.
 Cutocellulose 346.
 p-Cyan-o-nitrophenylhydrazin 204.
 Cyclosen 743.
 Cymarin 860.
 Cymarose 397.
 Cytidinphosphorsäure, Derivate, Salze der 104.
 — Zusammensetzung, Eigenschaften, Darstellung der 103.
 Cytosinhexosediphosphorsäure, Zusammensetzung, Derivate der 108.
 — Zusammensetzung, Derivate der 108.
 Cytosin-2-oxy-6-aminopyrimidin, Derivate des 142.
 Dehydrobilirubinsäure 37.
 De(hydrobromid)hämין 16.
 De(hydrochlorid)hämין 16.
 Dehydro-cholsäure 185, 198, 202, 210, 211.
 Dehydro-desoxy-cholsäure 184, 186, 191, 192, 199, 204.
 β -Dehydro-desoxycholsäure 199, 211.
 Dehydroisodesoxycholsäure 199.
 Dehydrolithocholsäure 187, 192, 204.
 Desaminotriphosphornucleinsäure, Zusammensetzung, Entstehung, Darstellung der 101.
 Desoxy-biliansäure 183, 188, 192, 205.
 Desoxycholsäure 182, 186, 188, 194, 198, 204.
 Desoxydehydrocholsäure 199, 200.
 2-Desoxyglucose 516.
 Desoxy-lithofellinsäure 185.
 2-Desoxy-methyl-glucosid 779.
 Dextrin 265.
 Dextrine 262.
 — aus Cellulose 274.
 — aus Harn 275.
 — aus Inulin 282.
 — aus Lävoglucosan 560.
 — krystallinisches 268.
 Dextro-d-chitosaminoheptonsäure 742.
 Dextro-d-chondrosaminoheptonsäure 742.
 Dextro-d-glucosamino-heptonsäure 742.
 Dextran 222.
 Dextro-d-ribohexosaminsäure 741.
 d-Dextroxylohexosamin-(α -Aminogulon)säure 740.
 d-Dextroxylohexosaminsäure 740.
 5-Diäthylaminopseudoharnsäure 133.

- Diamygdalinsäureimid 895.
 α -Diamylose 272.
 Diäthoxyacetoacetylbenzamin-8. Oxim des 155.
 γ -Diäthoxy- β -benzamidincrotonylbenzamidin, Darstellung des 154.
 2, 5-Diäthoxypyrimidin 149.
 Diäthylmaleinsäureanhydrid 92.
 Diäthylmaleinsäureimid 92.
 Dibromallyl-d-glucosid 785.
 Dibromcholesterylbenzoat 159.
 Dichlorcholestan 166.
 2-Dibrompropylmercapto-4-methyl-5-brom-6-oxypyrimidin 146.
 Di-cellobiosylsulfid 655.
 Dicelloseselenid 656.
 Dicelloyl-sulfid 655.
 Dichloradenin-d-glucosid 826.
 2, 8-Dichlor-6-amino-purin-glucosid 827.
 2, 6-Dichlor-5-äthoxypyrimidin 148.
 3, 5-Diessigsäurepyrrol-2, 4-dicarbonssäure 70.
 3, 5-Diessigsäurepyrrol-2, 4-dicarbonsäuretetraäthylester 71.
 Diformyl-desoxycholsäure 190.
 Digalen 878.
 Digitalein 874.
 Digitaligenin 870.
 Digitalin 869.
 Digitalinum verum 869.
 Digitalisglucoside 861.
 Digitalispräparate, verschiedene 878.
 Digitalose 397.
 Digitan 873.
 Digitogensäure 874.
 Digitonin 875.
 Digitoxin 870.
 Digitoxinsäure 688.
 Digitoxose 396.
 Diglucan 626.
 Diglucan 625.
 β -Diglucosid des Äthylenglykols 786.
 Diglucoxyldiselenid 653.
 Diglucosyl-disulfid 652.
 Digosid 877.
 Dihydrocuprein-d-glucosid 827.
 Dihydrocupreintetraacetyl-d-glucosid 828.
 α -Diketocholansäure 191, 199.
 β -Diketocholansäure 199, 211.
 α -Diketocholantrisäure 200.
 Diketocholensäure 211.
 Diketocarbonssäure $C_{22}H_{32}O_6$ 207.
 — $C_{23}H_{34}O_6$ 193.
 Dimannit 677.
 Dihydro-dimethoxy(brom)-hämindimethylester 19.
 Dihydro-dimethoxy(chlor)-hämimonomethylester 19.
 Dihydro-dimethoxy-hydroxyhäm-in 19.
 Dihydro-dioxy(hydroxy)-häm-indimethylester 20.
 Dihydro-hydroxyanilido(brom)-häm-inanil 20.
 3, 5-Dimethyl-2-acetyl-4-brompyrrol 51.
 3, 5-Dimethyl-2-acetylpyrrol 50.
 3, 5-Dimethyl-2-acetylpyrrol-4-carbonsäure 51.
 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol-5-carbonsäure 44.
 2, 3-Dimethyl-4-acetylpyrrol 45.
 3, 5-Dimethyl-4-acetyl-2-brompyrrol 53.
 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol 52.
 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol-azobenzolsulfonsäure 53.
 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol-2-carbonsäure 53.
 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol-phthalid 54.
 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrol-triphenylmethan 87.
 Dimethylaminopseudoharnsäure 133.
 1, 3-Dimethyl-5-äthoxy- Δ -4, 9-isoharnsäure 138.
 1, 3-Dimethyl-5-äthoxypseudoharnsäure 138.
 2, 5-Dimethyl-4-äthylpyrrol 67.
 3, 4-Dimethyl-2-äthylpyrrol 67.
 3, 5-Dimethyl-2-äthylpyrrol 56.
 2, 5-Dimethyl-2-äthylpyrrol-azobenzolsulfonsäure 57.
 2, 5-Dimethyl-4-äthylpyrrol-azobenzolsulfonsäure 68.
 2, 5-Dimethyl-4-äthylpyrrol-4-carbonsäure 57.
 2, 5-Dimethyl-4-äthylpyrrol 59.
 2, 3-Dimethyl-5-äthylpyrrol 47.
 2, 3-Dimethyl-5-äthylpyrrol-azobenzolsulfonsäure 47.
 1, 4-Dimethyl-2-benzoylmercapto-6-oxypyrimidin 150.
 2, 3-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-5-carbonsäure 44.
 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-carbonsäure 55.
 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-3-carbonsäure 63.
 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-essigsäure 58.
 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-2-propionsäure 59.
 3, 5-Dimethyl-4-carboxäthylpyrrol-triphenylmethan 88.
 1, 7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure 139.
 1, 3-Dimethyl-5-chlor- Δ 4, 9-isoharnsäure 137.
 1, 3-Dimethyl-5-chlorpseudoharnsäure 138.
 1, 7-Dimethyl-5-chlorpseudoharnsäure 140.
 3, 5-Dimethyl-2, 4-diäthylpyrrol 68.
 2, 3-Dimethyl-4, 5-diäthylpyrrol 69.
 1, 3-Dimethyl-2, 6-dioxypurin-theophyllin, Eigenschaften, Darstellung, Derivate des 123.
 Dimethylester des Hydroxyhäm-ins 13.
 Dimethyl(hydroxy)häm-in 19.
 α , β -Dimethylitakonsäure 95.
 α , β -Dimethylestermaleinimid 89.
 1, 3-Dimethylharnsäure 137.
 1, 7-Dimethylharnsäure, Derivate der 139.
 1, 3-Dimethylharnsäureglykol 137.
 1, 7-Dimethylharnsäure-4, 5-glykoläthyläther 140.
 1, 3-Dimethylharnsäure-4, 5-glykoldiäthyläther 137.
 1, 3-Dimethylharnsäure-4, 5-glykoldimethyläther 137.
 1, 7-Dimethylharnsäure-4, 5-glykoldimethyläther 139.
 1, 3-Dimethyl-5-methoxy- Δ -4, 9-isoharnsäure 137.
 1, 3-Dimethyl-5-methoxypseudoharnsäure 138.
 1, 7-Dimethyl-5-methoxypseudoharnsäure 140.
 1, 3-Dimethyl-4-oxy-5-äthoxy-4, 5-dihydroharnsäure 138.
 1, 3-Dimethyl-4-oxy-5-methoxy-4, 5-dihydroharnsäure 139.
 3, 7-Dimethyl-4-oxy-5-äthoxy-4, 5-dihydroharnsäure 140.
 3, 7-Dimethyl-4-oxy-5-methoxy-4, 5-dihydroharnsäure 140.
 2, 3-Dimethyl-4-propionyl-5-äthylpyrrol 47.
 1, 3-Dimethyl-5-n-propoxypseudoharnsäure 138.
 3, 5-Dimethyl-2-propylpyrrol-4-carbonsäure 58.
 1, 7-Dimethylpseudoharnsäure 139.
 3, 5-Dimethylpyrrol 48.
 2, 3-Dimethylpyrrol 44.
 2, 5-Dimethylpyrrol 61.
 2, 5-Dimethylpyrrolaldehyd 62.
 3, 5-Dimethylpyrrolazobenzol 48.
 3, 5-Dimethylpyrrolazobenzolsulfonsäure 49.

3, 5-Dimethylpyrrolbisazo-
benzolchlorhydrat 49.
3, 5-Dimethylpyrrol-2-carbon-
säure 50.
3, 5-Dimethylpyrrol-4-carbon-
säure 55.
2, 3-Dimethylpyrrol-4-carbon-
säure 44.
2, 5-Dimethylpyrrol-4-carbon-
säure 62.
2, 5-Dimethylpyrrol-3, 4-di-
carbonsäure 64.
2, 5-Dimethylpyrrol-3, 4-di-
carbonsäureester 63.
3, 5-Dimethylpyrrol-2, 4-di-
carbonsäureester 55.
3, 5-Dimethylpyrrol-2, 4-di-
carbonsäureester 54.
3, 5-Dimethylpyrrol-2-essig-
säure 58.
3, 5-Dimethylpyrrol-2-essig-
säureazobenzolsulfonsäure
58.
3, 5-Dimethylpyrrol-4-propion-
säure 61.
2, 3-Dimethylpyrrol-4-propion-
säure 45.
3, 5-Dimethylpyrrol-2-propion-
säure 59.
3, 5-Dimethylpyrrol-2-propion-
säureazobenzolsulfonsäure
59.
Diosen 370.
Dioxyaceton 374.
2, 6-Dioxy-5-äthoxypyrimidin
148.
Dioxycholansäure 183, 188.
Dioxycholansäure 197.
2, 8-Dioxy-6, 9-dimethylpurin
116.
Dioxyglutarsäure 701.
2, 6-Dioxy-5-methylpyrimidin-
4-aldehyd, Phenylhydrazon,
Oxin des 153.
2, 8-Dioxypurin, Derivate, Dar-
stellung des 126.
6, 8-Dioxypurin, Derivate, Dar-
stellung des 126.
 α -Dipyrrylmethan 71.
Disaccharide 561.
Disaccharid des Amygdalins
596.
Disaccharide mit 3 Schwefel-
atomen 653.
— mit 2 Schwefel- bzw. 2 Se-
lenatomen 651.
Disalicinamin 852.
Disalicin-disulfid 858.
Ditheobromincarbonat 125.
Diuretica der Purinreihe 113.
Dodekaacetyl-trisalicinamin
853.
Dulcit 661.

Ekströms Acidcellulose 314.
Eisessigapocholsäure 198.

Eisessigcholeinsäure 192.
Epichitosamin 734.
d-Epichitosamin-(α -aminoglu-
con)säure 738.
d-Epichitosaminsäure 738.
Epichitose 551.
Epichondronsäure 701.
Epichondrosaminsäure 740.
Epichondrosinsäure 710.
Epifucose 396.
Epiglucosamin 734.
Epiglucosaminsäure 738.
d-Epiisozuckersäure 711.
l-Epiisozuckersäure 711.
Erythrite 657.
Erythrocellulose 328.
Erythroextrin 263.
d-Erythronsäure 682.
l-Erythronsäure 683.
l-Erythrose 375.
d, l-Erythulose 376.
Essigsäure-choleinsäure 184.
Farbstoff aus 3, 5-Dimethyl-
4-acetylpyrrol 53.
— — 3, 5-Dimethylpyrrol-
4-carbonsäureäthylester 56.
— — Hämapyrrol 43.
 β -1-Fenchyl-d-glucosid 805.
Fett 188.
Fettsäuren 184, 188.
Fibrinhyaloidin 724.
Flechsigs Amyloid 313.
Fructosan 560.
Fructosane 282.
d-Fructose 529.
Fructoseheptonsäure 698.
Fructoside 835.
Fucin 231.
Fucit 660.
Fucoidin 231.
Fucosäure 687.
Fucosan 231.
Fucose 390.
Fungin 723.

β , d-Galaheptit 679.
 α , d-Galaheptonsäure 698.
 β -d-Galaheptonsäure 698.
d-Galaheptose 553.
Galaktan 223.
Galaktobiosen 624.
 β -d-Galakto-metasaccharin
712.
 α -d-Galaktometasaccharin 712.
d-Galaktonsäure 688.
d-Galaktose 521.
Galaktosecarbonsäure 698.
Galaktoside 829.
Galaktosyl-glucosylselenid 651.
d-Galakturonsäure 719.
Galle, Funktion der 182.
Gallen-choleinsäure 184.
Gallenfarbstoffe 33.
Gallensäuren 182.
Gaultherin 794.

Gentiacaulin 879.
Gentianose 633.
Gentiobiose 596.
Gentiopikrin 879.
Gepaarte Glucuronsäuren 718.
 β -Geranyl-d-glucosid 806.
Gitalin 875.
Gitogenin 878.
Gitonin 877.
Glucal 634.
— als Bestandteil der Hefe-
nucleinsäure 106.
Glucoacetovanillon 798.
Glucocheirolin 909.
Glucoferulasäure 796.
Glucogallin 859.
 α -Glucoheptit 678.
 β -Glucoheptit 679.
 α -d-Glucoheptonsäuren 698.
 α -Glucoheptose 552.
 α -d-Glucometasaccharin 712.
 β -d-Glucometasaccharin 712.
d-Gluconsäure 690.
l-Gluconsäure 694.
Glucop-oxyacetophenon 798.
Glucop-m-oxybenzoesäure 795.
Glucop-oxybenzophenon 798.
Glucoparaoumarsäure 796.
d-Glucosamin 731.
Glucosaminheptonsäuren 741.
d-Glucosaminsäure 737.
Glucosan 555.
 β -Glucosan 557.
d-Glucose 397.
— Bestimmung 403.
Glucosecarbamid 820.
— Derivate 479.
— Gärung 468.
— Nachweis 402.
— physikalische und chemische
Eigenschaften 463.
— physiologische Eigenschaf-
ten 415.
Glucose-Glucoside 769.
Glucoserescorin 797.
Glucoseureid 820.
Glucoside 752.
— aus Thiourethanen 811.
— cyanhaltige Amygdalin-
gruppe 892.
— natürliche 843.
— nicht näher bekannte, cyan-
haltige 905.
— stickstoffhaltige natürliche
892.
— unbekannter Natur 911.
N-d-Glucosido-anthrilsäure
828.
p- β -Glucosido-gallussäure 798.
 β -d-Glucosido-glykolsäure 793.
Glucosido-6-glykosan 625.
 α -Glucosido-glucose 609.
 α -Glucosido-6-glucose 609.
 β -d-Glucosido-hydrochinon-
carbonsäure-5-methyläther
795.

- β -Glucosidomandelsäure 798.
 Glucosido-d-mandelsäure 799.
 Glucosido-l-mandelsäure 800.
 5-Glucosido-mannose 610.
 pl-Glucosido-d-, l-milchsäure 793.
 Glucosido- α -oxyisobuttersäure 787.
 β -d-Glucosido-2-oxy-4-methoxybenzoesäure 795.
 β -d-Glucosidoresorcylsäure-methyläther 795.
 β -d-Glucosidosalicylsäure 794.
 β -Glucosidosalicylsäuremethyl-ester 794.
 Glucosidosyringensäure 797.
 β -d-Glucosido-thio-glykolsäure 810.
 Glucosylose 566.
 d-Glucuronsäure 716.
 Glucose 551.
 Glutose 550.
 d-Glycerinaldehyd 373.
 d, l-Glycerinaldehyd 371.
 l-Glycerinaldehyd 373.
 α -Glycerin-d-glucosid 787.
 β -Glycerin-d-glucosid 787.
 Glycerin- β -monoglucosid 787.
 Glycyrrhetinsäure 892.
 Glycyrrhizin 890.
 Glycyrrhizinsäure 891.
 Glyko-choleinsäure 183.
 Glyko-cholsäure 183.
 Glyko-desoxy-cholsäure 183, 190.
 Glykogen 347.
 Glykokoll 183, 190.
 Glykolaldehyd 370.
 Glykolamid-d-glucosid-tetraacetat 823.
 Glykol- β -d-glucosid 785.
 α -Glykol-mono-d-glucosid 785.
 Glykolnitril-cellosid 841.
 Glykolnitril-d-glucosid 823.
 Glykolsäureamid-cellosid 840.
 Glykoside der Purine, synthetische Darstellung der 110.
 Glykosyl-glykosan 625.
 Guanin 114.
 — 2-Amino-6-Oxypurin, Vorkommen, Eigenschaften des 122.
 Guanin-d-glucosid 827.
 Guanosin 110.
 Guanosinphosphorsäure, Zusammensetzung, Eigenschaften, Darstellung der 103.
 Guanylnucleinsäure 109.
 Guanylsäure aus Pankreas, Eigenschaften, Salze, Derivate der 109.
 — Vorkommen, Darstellung der 108.
 Guignetcellulose 312.
- α -d-Guloheptit 679.
 β -d-Guloheptit 679.
 α -d-Guloheptonsäure 700.
 α -d-Guloheptose 553.
 β -d-Guloheptose 553.
 d-Gulon 521.
 d-Gulonsäure 694.
 Gummi arabicum 220.
 Gummisubstanzen 220.
- Hämatin** 13.
 Hämatin- β -naphthylid 94.
 Hämatinsäure-o-toluidid 93.
 Hämatinsäure-p-toluidid 94.
 Hämatoporphyrin 24.
 Hämatoporphyrinchlorwasserstoffester 25.
 Hämatoporphyrindiäthyläther 26.
 Hämatoporphyrindiäthyläther-diäthylester 27.
 Hämatoporphyrindiäthyläther-dimethylester 27.
 Hämatoporphyrindiäthylester 24.
 Hämatoporphyrindimethyläther 25.
 Hämatoporphyrindimethylätherdimethylester 27.
 Hämatoporphyrindimethyl-ester 24.
 Hämatoporphyrinmonoäthylätherdichlorhydrat 26.
 Hämatoporphyrinogen 28.
 Hämidoporphyrin 28.
 Hämin 14.
 β -Hämin 15.
 Hämine 13.
 Häminoporphyrin 28.
 Hämocyanin 12.
 Hämoglobin 11.
 Hämoporphyrin 28.
 Hämpyrrol 42.
 α -Hämpyrrol 41.
 c-Hämpyrrol 59.
 c-Hämpyrrolazobenzolsulfonsäure 43.
 c-Hämpyrrolcarbonsäure 45.
 Hämolysen 188.
 Harnsäure 114, 116.
 — 2, 6, 8-Trioxypurin, Vorkommen, Eigenschaften der 127.
 — Nachweis und Bestimmung der 128.
 — Verhalten der — bei Gicht 118.
 — Verhalten der — in Organextrakten 115.
 — Ausscheidung der — im Urin 119.
 — Bestimmung der — im Blut 119.
 — Derivate der 131.
 — Oxydation der — in alkal. Lösung 130.
- Harnsäureausscheidung, Herabsetzung der — durch Calciumsalze 120.
 Harnsäuregehalt des Blutes bei Kohlenoxydvergiftung 118.
 — des Blutes bei Nephritis 117.
 — von Blutkörperchen und Blutserum 118.
 Harnsäureglykoldiäthylhalbäther, 4-Oxy-5-methoxy-4-5-dihydroharnsäure, Darstellung, Eigenschaften des 131.
 Harnsäureglykoldimethyläther, Darstellung, Eigenschaften des 131.
 Harnsäurespiegel im Blut, bei Infektionen, Ikterus, Gicht, akutem Rheumatismus, Nierenentzündungen, Arteriosklerose 118.
 Hederin 889.
 Hederose 552.
 Hefegummi 221.
 Hefenucleinsäure, biolog. Wirkung, Spaltung, Aufbau der 98.
 — physiol. Eigenschaften der 97.
 Helicin 858.
 Helleborin 880.
 Hemicellulosen 222.
 — nicht näher bekannte 224.
 Heptaacetyl-benzylcellobiosid 838.
 Heptaacetyl-cellosido-glykolsäure-äthylester 840.
 Heptaacetyl-isobutyl-cellobiosid 838.
 Heptaacetyl-maltosido-d, l-mandelsäure 837.
 Heptaacetyl-methylcellobiosid 837.
 Heptaacetyl-phenyl-cellobiosid 839.
 Heptite 678.
 Heptosen 552.
 Hesperidin 881.
 Heterocholestenon 167, 169.
 β -Hexaamylose 270.
 α -Hexaamylose aus Reisstärke 270.
 Hexachlorrubilinsäure 37.
 Hexite 661.
 Hexophan, Steigerung der Harnsäureausscheidung durch 119.
 Hexosamine 730.
 α -Hexosaminsäure 736.
 Hexosaminsäuren 736.
 Hexosen 397.
 — unbekannter Natur 502.
 — von Tamura 552.
 Hexodihyaloidin 725.
 u-4-Hexyl-uracil(2-thio-4-hexyluracil) 144.

- Hiptagin 906.
 Histidin, Beziehung zur Harnsäurebildung im Körper 116.
 Holzgummi 221.
 Holzsubstanz 328, 335.
 Humalsäure 239.
 Humine 237.
 Huminsäuren 238.
 Huminstoffe 220.
 Huminsubstanzen 237.
 Humussäuren 238.
 Humusstoffe 237.
 Hundegalle 183.
 Hydrat der β -Oxy- β , γ , ϵ -pentantricarbonsäure 95.
 Hydrazon des 3, 5-Dimethyl-4-acetylpyrrols 52.
 Hydrogenisiertes Häm 21.
 Hydroxy-Häm 13.
 Hydrocellulose 311.
 Hyaloidin 723.
 Hypoxanthin 114.
 Hypoxanthin-d-glucosid 827.
 — als Spaltprodukt der Nucleoside 109.
 Jalapin 890.
 Jute 328.
 d-Idonsäure 695.
 l-Idonsäure 695.
 d, l-Idozuckersäure 702.
 Imid der dreibasischen Hämatinsäure 92.
 Inosit 742.
 Inulin 281.
 Inulide 281.
 Inulin 275.
 Inulinextrakte 282.
 Invertzucker 592.
 Iriphan, Steigerung der Harnsäureausscheidung durch 119.
 Isopocaffein 139.
 Isobilansäure 201, 212.
 d, l-Isoborneol-d-glucosid 805.
 β -Isobutyl-d-galaktosid 832.
 Isocholansäure 194, 201.
 Iso- α -cholan-trisäure 201, 204.
 Isodiestandion-ol 174.
 Iso-desoxy-bilansäure 188, 193, 194, 201.
 Isodiamylose 273.
 Isodibenzoylglucosylse 566.
 Isodiglucon 628.
 Isodulcit 391.
 Iso- α -ketocholantrisäure 201.
 Isolichenin 232.
 Isolithobilansäure 204, 212.
 Isomaltose 608.
 Isomeres Bis(3, 5-dimethyl-4-acetylpyrrol)methan 75.
 Isophonopyrrolcarbonsäure 61.
 Isophonopyrrolcarbonsäureazobenzolsulfonsäure 61.
 d-Isorhamnose 396.
 Isorhamnoside 768.
 Isorhodeose 396.
 Isosaccharinsäure 712.
 Isotriamylose 272.
 Ketoheptosen 553.
 Ketazin des 3, 5-dimethyl-2-acetyl-4-brompyrrols 51.
 Ketazin des 3, 5-dimethyl-4-acetylpyrrols 52.
 α -Ketocholansäure 191.
 β -Ketocholan-trisäure 200.
 α -Ketotricarbonsäure $C_{23}H_{34}O_7$ aus Benzcholidansäure 195, 205.
 β -Ketotricarbonsäure $C_{23}H_{34}O_7$ aus Brenzcholidansäure 205.
 Kohlenhydrate 213.
 — Arbeiten allgemeinen Inhalts 213.
 — der Inulingruppe 275.
 — stärkeähnliche 262.
 — stickstoffhaltige 721.
 Kohlenoxyd-Hämoglobin 12.
 Komplexes Chlorferrisalz des Kotporphyrinmethylesters 30.
 — des Urinporphyrinmethylesters 32.
 Kupfersalz des Hämatoporphyrindimethyläthers 25.
 — des Kotporphyrins 29.
 — des Kotporphyrinmethylesters 29.
 — des Tetramethylhämatoporphyrins 27.
 — des Urinporphyrinmethylesters 32.
 Zinksalz des Kotporphyrinmethylesters 29.
 — des Urinporphyrinmethylesters 32.
 Kondensationsprodukt von Aceton und Pyrrol 73.
 Koprostan 177.
 Koprosterin 161, 176.
 Koprosterylpropionat 177.
 Korksubstanz 346.
 Kotporphyrin 28.
 Kotporphyrinäthylester 30.
 Kotporphyrinmethylester 29.
 Kotporphyrinogen 30.
 β -o-Kresyl-l-arabinosid 760.
 Kryptopyrrol 59.
 Kryptopyrrolazobenzolchlorhydrat 60.
 Kryptopyrrolazobenzolsulfonsäure 60.
 Kryptopyrrolpyrrolidin 61.
 Kryptopyrrolpyrrolidincarbon-säure 61.
 Lactal 643.
 Lacton der γ -Oxy- β , γ , ϵ -pentantricarbonsäure 95.
 Lactose 611.
 Lactosecarbonsäure 700.
 Lactosit 681.
 Laminarin 231.
 Laminarirose 625.
 Laminarsäure 232.
 Lävän 222.
 Lävö-d-chitosaminohepton-säure 742.
 Lävö-d-chondrosaminohepton-säure 742.
 Lävö-d-glucosaminohepton-säure 742.
 Lävoglucosan 556.
 Lävö-d-ribohexaminsäure 741.
 d-Lävöxylohexamin(α -Amino-iden)säure 740.
 d-Lävöxylohexosaminsäure 740.
 Lävulosan 560.
 Lävulose 282.
 Lävulose 529.
 Lävulose-carbonsäure 698.
 Leberesterase 182.
 Lebergifte 182.
 Letschesche Säure 200, 209.
 α -Lichenidin 232.
 Lichenin 232.
 Lichenoin 232.
 Lignin 328, 335.
 α -Lignin 335.
 β -Lignin 336.
 Ligninsulfosäuren 342.
 Lignocellulose aus Holz 329.
 Lignocellulosen 328.
 Linamarin 901.
 Lithiumchlorid, Doppelverbindung aus Cholesterin u. — 159.
 Lithobilansäure 187, 204, 205, 212.
 Litho-cholsäure 182, 186, 187, 202, 204.
 Lithofellinsäure 185.
 Loriglossin 880.
 Lösliche Stärke 259.
 Lykoperdin 728.
 α -Lykoperdin 728.
 β -Lykoperdin 730.
 Lyxohexosamin 736.
 Lyxohexosaminsäuren 739.
 d-Lyxonsäure 686.
 d-Lyxose 386.
 d-Lyxuronsäure 714.
 d, l-Lyxuronsäure 714.
 l-Lyxuronsäure 714.
 Maleinimid 88.
 Maltobiose 600.
 Maltobionsäure 700.
 Maltodextrin 265.
 Maltose 600.
 Maltosecarbonsäure 700.
 Mandelnitrilglucosid 897.
 Mannan 222.
 d-Mannit 667.

- Mannobiose 611.
 α -d-Mannoheptarsäure 713.
 α -d-Mannoheptit 680.
 β -d-Mannoheptit 680.
 α -d-Mannoheptonsäure 699.
 d-Mannoheptose 552.
 β -d-Mannoheptose 552.
 d-Mannoketoheptose 553.
 d-Mannonsäure 695.
 l-Mannonsäure 697.
 α , α -d-Mannoctarsäure 713.
 d-Mannose 517.
 Mannosecarbonsäuren 699.
 Mannoside 829.
 d-Mannozuckersäure 702.
 l-Mannozuckersäure 702.
 Melecitose 631.
 Melibiose 623.
 α -Menthol-d-glucosid 801.
 β -Menthol-d-glucosid 801.
 d-l-Menthol-rhamnosid 767.
 β -l-Menthol-rhamnosid 768.
 Mentholrhamnosid 767.
 l-Menthol-rhamnosid-diacetat 767.
 Merosinigrin 908.
 2-Mercapto-6-chlorpyrimidin 153.
 Metasaccharinsäure 712.
 Mesoerythrit 657.
 β -o-Methoxybenzyl-d-glucosid 792.
 5-Methoxyhydantoin-5-carbonsäuremethylester, Darstellung, Eigenschaften des 131.
 5-Methoxypseudoharnsäure 132.
 5-Methoxypseudoharnsäure, Darstellung, Eigenschaften der 131.
 1-Methyl-2-allylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin 146.
 5-Methylaminopseudoharnsäure 133.
 Methylammoniumsalz 133.
 1-Methyl-5-äthoxypseudoharnsäure 134.
 9-Methyl-5-äthoxypseudoharnsäure 136.
 1-Methylchlorpseudoharnsäure 135.
 9-Methyl-5-chlorpseudoharnsäure 135.
 β -1, 2-Methylcyclohexanol-d-glucosid 804.
 β -1, 3-Methylcyclohexanol-d-glucosid 805.
 β -1, 4-Methylcyclohexanol-d-glucosid 805.
 Methylbigalaktosid 842.
 Methyl-epi-glucosamin 821.
 α -Methyl-d-fructosid 835.
 β -Methyl-d-fructosid 835.
 γ -Methyl-fructosid 836.
 α -Methyl-d-galaktosid 830.
 Methyl- β -d-galaktosid 830.
 γ -Methyl-galaktosid 831.
 β -Methylgentiobiosid 837.
 Methylglucoarabinosid 836.
 Methyl-d-glucosid 769.
 α -Methyl-d-glucosid 770.
 β -Methyl-d-glucosid 773.
 γ -Methyl-glucosid 780.
 Methylglucosid-2-bromhydrin 775.
 β -Methyl-d-glucosid-6-bromhydrin 775.
 Methyl-d-glucosid-2-chlorhydrin 776.
 β -Methyl-d-glucosid-dichlorhydrinsulfat 777.
 Methylglucosid der Digalaktose 842.
 α -Methylglutarsäure 209.
 l-Methylharnsäure 134.
 9-Methylharnsäure 136.
 α -Methylharnsäure 134.
 δ -Methylharnsäure 134.
 ζ -Methylharnsäure 134.
 α - ζ u. δ -Methylharnsäure 133.
 9-Methylharnsäure, Derivate der 135.
 1-Methylharnsäureglykol 135.
 1-Methylharnsäure-4-5-glykoldiäthyläther 134.
 1-Methylharnsäure-4-5-glykoldimethyläther 134.
 1, 1-Methyljodid-2-äthylmercaptopyrimidin 154.
 1, 1-Methyljodid-2-methylmercaptopyrimidin 154.
 β -Methyl-lactosid 842.
 β -Methyl-maltosid 836.
 α -Methyl-d-mannosid 829.
 2-Methylmercapto-6-chlorpyrimidin 153.
 2-Methylmercapto-4-methyl-6-alloxy-pyrimidin 147.
 2-Methylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin 146.
 2-Methylmercapto-6-oxy-4-aldehydopyrimidin, Diäthylacetat des 147.
 2-Methylmercaptopyrimidin 153.
 2-Methylmercaptopyrimidin, Hydrochlorid, Hydrobromid des, Hydrochlorid des 154.
 1-Methyl-5-methoxy-pseudoharnsäure 134.
 9-Methyl-5-methoxypseudoharnsäure 136.
 3-Methyl-4-oxy-5-äthoxy-4, 5-dihydroharnsäure 135.
 9-Methyl-4-oxy-5-äthoxy-4-5-dihydroharnsäure 136.
 9-Methyl-4-oxy-5-methoxy-4-5-dehydroharnsäure 136.
 3-Methyl-4-oxy-5-methoxy-4-5-dihydroharnsäure 135.
 Methylpentite 660.
 Methylpentosan 230.
 Methylpentosen 390.
 9-Methylpseudoharnsäure 136.
 2-Methylpyrrol 39.
 3-Methylpyrrol 41.
 2-Methylpyrrol-3-carbonsäure 40.
 3-Methylpyrrol-4-carbonsäure 41.
 α -Methyl-rhamnosid 763.
 β -Methyl-rhamnosid 765.
 Methylrhamnoside 762.
 γ -Methyl-rhamnosidmonoacetat 765.
 α -Methyl-rhamnosid-triacetat 765.
 β -Methyl-rhamnosidtriacetat 765.
 γ -Methyl-rhamnosidtriacetat 766.
 Methyltetragalaktosid 842.
 Methyltetraglucosid 842.
 Methyltetronsäure 683.
 α -Methyl-thioglucosid 808.
 β -Methylthioglucosid 808.
 3-Methyl-2, 4, 5-triäthylpyrrol 70.
 2-Methyl-3, 4, 5-tricarbonsäure-ester 40.
 Methyltrimaltosid 842.
 3-Methylxanthintheobromincarbonat 125.
 α -Methyl-1-xylosid 761.
 β -Methyl-1-xylosid 761.
 Milchzucker 611.
 Monoäthyl(brom)hämין I 17.
 Monoäthyl(brom)hämין II 18.
 Monoäthyl(chlor)hämין 17.
 Monomethyl(brom)hämין 17.
 Monomethyl(chlor)hämין 17.
 Monomethylde(hydrochlorid)-hämין 19.
 Monomethylformyl-hämין 18.
 Monomethylhämatinhämין 13.
 Monomethyl(hydroxy)hämין 18.
 Monomethylmonoäthyl(brom)-hämין 18.
 Monobromcholesterylbenzoat 159.
 α -Mono-d-galaktosid des Äthylenglykols 833.
 α -Monoglucosid des Propylenglykols 786.
 β -Monoglucosid des m-Xylylenglykols 788.
 β -Monoglucosid des p-Xylylenglykols 788.
 Mono- β -naphthylaminsalz des Hämatinsäurenaphthylids 94.
 Monosaccharide 370.
 Monoxycholansäure 186.
 Mesobilirubin 36.
 Mesobilirubinogen 37.
 Mesohämין 21.

- Mesoporphyrin 22.
 Mesoporphyrinogen 23.
 Methämoglobin 12.
 Methyläthylmaleinimid 89.
 Methyläthylmaleinsäureanhydrid 90.
 3-Methyl-4-äthylpyrrol 41.
 3-Methyl-4-äthylpyrrolbis(azobenzol) 42.
 3-Methyl-4-äthylpyrrolbis(azop-toluol) 42.
 3-Methyl-5-äthylpyrrol-4-propionsäure 67.
 3-Methyl-4-carboxäthylpyrrol-5-carbonsäure 61.
 3-Methyl-2, 5-diäthyl-4-propionylpyrrol 68.
 3-Methyl-2, 5-diäthylpyrrolazobenzolsulfonsäure 68.
 Methylisopropylmaleinimid 92.
 Methylisopropylmaleinsäureanhydrid 92.
 Methylmaleinimid 88.
 Methylpropylmaleinimid 92.
 Methylpropylmaleinsäureanhydrid 92.
 Mykodextran 224.
 Mykogalaktan 225.
 Mykoinulin 282.
 Mykose 723.
 Myricyl-d-glucosid 782.
 Mytilit 750.

 Naphthalinapocholsäure 198.
 Naphthalin-Choleinsäure 185.
 β -Naphthyl- β -l-arabinosid 761.
 α -Naphthylearbinol- β -glucosid 788.
 α -Naphthyl- β -l-xylosid 762.
 β -m-Nitro-benzyl-d-glucosid 792.
 Nitrocellulosen 316.
 Nitrocholesten 165.
 Nitrocholesterin 165.
 Nitrocholesterylacetat 164.
 Nitrocholesterylchlorid 165.
 Nitrocholesterylnitrat 165.
 Nitropseudocholesten 165.
 Nor-solanellsäure 209.
 Nucleasen 97.
 Nucleinsäuren 96.
 — Darstellungsmethod. der 97.
 — pflanzliche 97.
 — tierische 105.
 — Vorkommen der 105.
 Nucleohexyl 105.
 Nucleoproteide- α 96.
 Nucleoproteide- β 96.
 Nucleoside, Verhalten im menschlichen Stoffwechsel 109.
 Nucleotidacidase 97.
 Nucleotide, Bestimmung der — im Blutserum gebundenen 115.
 — in den Nucleoproteiden 96.

 Octaacetyl-[disalicynäthylamin] 855.
 Octaacetyl-[disalicynmethylamin] 854.
 Octaacetyl-salicindisulfid 857.
 α -Octaamylose 269.
 Olein-choleinsäure 184.
 Ouabain 881.
 Oxim des Dimethylmaleinimids 89.
 Oxim der Hämopyrrolcarbon-säure 46.
 Oxime des Methyläthylmaleinimids 90, 91.
 Oxocholestan 170.
 Oxocholestanol 172.
 β -Oxocholestanolacetat 172.
 Oxocholesten 169.
 4-Oxy-5-amino-4-5-dihydroharnsäure 132.
 Oxycellulosen 314.
 o-Oxychinolinsalicylsäureester, als Gichtmittel 119.
 β -Oxycholestenol 172.
 β -Oxycholestenolacetat 172.
 Oxycholesterylen 172.
 2-Oxy-6, 9-dimethyl-8-thiopurin, Darstellung des 122.
 Oxyhämocyanin 12.
 Oxyhämoglobin 11.
 Oxyketocholeinsäure 191, 204.
 2-Oxy-8-methylaminpurin, Darstellung der 122.
 2-Oxy-methylmercaptapurin, Darstellung des 121.
 2-Oxypurin, Darstellung des 121.
 2-Oxypyrimidin, Hydrochlorid des 150.
 2-Oxy-8-thiopurin 121.

 Palmitin-apocholsäure 198.
 Palmitin-choleinsäure 184.
 Pankreas, Nucleoproteide im 96.
 Paraisodextran 224.
 Pektin 233.
 Pektinogen 235.
 Pektinsäure 235.
 Pektinstoffe 233.
 Pektose 237.
 Pentaacetyl-[salicin-äthylamin] 854.
 Pentaacetyl-(salicinmethylamin] 853.
 Pentite 660.
 Pentosane 225.
 Pentosen 376.
 Pergamentcellulose 313.
 Perseit 680.
 Pflanzenschleime 220, 230.
 Phellonsäure 346.
 Phenol-choleinsäure 185.
 α -Phenol-d-glucosid 789.
 α - und β -Phenol-d-glucosid 789.

 2-Phenyl-4-aminomethyl-6-oxypyrimidin 155.
 5-Phenylaminopseudoharnsäure 133.
 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure 119.
 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäuretetraacetylglucosester 828.
 4-Phenylcytosin 143.
 — Hydrochlorid des 143.
 2-Phenyl-4-diäthoxymethyl-6-oxypyrimidin 155.
 1-Phenyl-2, 5-dimethylpyrrol-4-carbonsäure 64.
 1-Phenyl-2, 5-dimethylpyrrol-3, 4-dicarbonsäure 64.
 2-Phenyl-6-oxy-4-aldehydopyrimidin 155.
 Phenyl-thiourethanglucosid 815.
 4-Phenyluracil 143.
 Phlorin 848.
 Phlorrhizin 845.
 Phloroglucit 751.
 Phonopyrrolcarbonsäure 45.
 Phonopyrrolcarbonsäure-c 67.
 Phonopyrrolcarbonsäure-d 67.
 Photophosphoreszenz der Purine 113.
 Phyllohamin 20.
 Phyllopyrrolin 66.
 Phyllopyrrolincarbonsäure 67.
 Phytosterine 179.
 Phytosteringlucoside 181.
 Phytosteringlucosid 784.
 Phytosterol-d-glucosid 880.
 Phytosterolin 880.
 Phytosteroline 181.
 Picein 798.
 Pilocarpin, Steigerung der Harnsäureausscheidung durch 116.
 Piperazin, Bistheobrominkohlensäureester des 125.
 Pilzzellstoff 723.
 Pilzcellulose 723.
 Pinit 750.
 Piperazin, Wirkung auf die Harnsäureausscheidung 119.
 Polyamylosen 268.
 Polynucleotide, Definition der 96.
 Polyoside 842.
 Porphyrin 21.
 Porphyrine 21.
 Porphyrinogen 23.
 Primiverin 860.
 Primulaverin 860.
 Primverose 566.
 α -Propandiol-monoglucosid 786.
 β -Propandiol-monoglucosid 786.
 Propio-choleinsäure 185.
 Propylenglykol- β -d-monoglucosid 786.
 α -n-Propyl-d-galaktosid 832.

α -n-Propylthioglycosid 810.
 Prosolanellsäure 206, 207.
 Prosopys 185.
 Prulaurasin 897.
 Prulaurasinsäure 798.
 Pseudocholansäure 199, 200.
 Pseudocholestan 182.
 Pseudocholestan 176.
 Pseudocholesterin 173.
 Pseudocholoidansäure 195.
 Pseudodigitoxin 875.
 Pseudokoprosterin 177.
 Pseudokoprosterin u. β -Cholestanol 162.
 Purinbasen, Bestimmung der in Nucleinsäure 106.
 Purine, Nachweis, Bestimmung der — im menschlichen Blut und Eiterserum 115.
 — synthetische Glykoside der 110.
 — Quecksilberoxydulverbindungen der, Nachweis, Bestimmung, Reindarstellung der 114.
 Purinstoffwechsel, Enzyme des 115.
 — Wirkung von Atophan auf den 119.
 — Wirkung von Pharmaka auf den 119.
 Purinstoffwechselversuche, am Tiere, am Menschen 116.
 Purinsubstanzen, Vorkommen, Eigenschaften der 113.
 Pyrimidine 142.
 Pyrimidinnucleoside 143.
 — Isolierung der — aus Thyminnucleinsäure 108.
 Pyrocinchonsäureimid 89.
 Pyrocoll der 3, 5-dimethyl-2, 4-pyrroldicarbonsäure 49.
 Quebrachit 749.
 Radiumemanation, Harnsäureausscheidung, steigernde Wirkung der 120.
 Raffinose 628.
 Reduktodehydrocholsäure 202, 204, 210.
 Rhamnal 633.
 l-Rhamnonsäure 687.
 l-Rhamnose 391.
 Rhamnoside 762, 881.
 d, l-Rhodeit 661.
 Rhodeonsäure 687.
 Rhodeose 395.
 Rhodetetrose 376.
 Ribohexaminsäuren 741.
 d-Ribonsäure 686.
 l-Ribonsäure 686.
 d-Ribose 387.
 Rindergalle 186.
 Rohrzucker 567.

Rotes Produkt aus Hämopyrrol 91.
 Saccharose 567.
 Salicin 848.
 Salicinabkömmlinge 852.
 Salicin-diäthylamin 855.
 Salicin-methyl-phenylamin 856.
 Salicin-N-monomethylanilin 856.
 Salicinsäure 794.
 β -Salicylgalaktozid 834.
 β -Salicylglucosid 791.
 β -Salicyl-tetraacetyl-d-glucosid 794.
 β -Saligenin-d-glucosid 791.
 Salinigrin 796.
 Sambunigrin 897.
 Sambunigrinsäure 799.
 α -Santenol- β -d-glucosid 806.
 Saponine 197.
 Säuren der Kohlenhydrate 681.
 Säure des Mandelnitrilglucosid 800.
 Scabiosin 880.
 Schlamm aus Kartoffelstärke 269.
 Schleimsäure 702.
 Schwefelhaltige Disaccharide 647.
 Schwefelhaltige Kohlenhydrate 645.
 α -Sedoheptit 680.
 β -Sedoheptit 681.
 Sedoheptose 554.
 Seleno-di-d-galaktose 650.
 Seleno-isotrehalose 648.
 Silberglykocholat 183.
 Sinigrin 906.
 Sitostan 178.
 Sitostandisäure 178.
 Sitostanol 178.
 Sitostanon 178.
 Sitostenon 177.
 Sitosterin 177.
 Sitosterin-d-glucosid 783.
 Sitosterylphenylcarbammat 177.
 Sitosterylsalicylat 177.
 Sitostylacetat 178.
 Solanellsäure 206, 207.
 d-Sorbinose 549.
 d-Sorbit 678.
 d-Sorbose 549.
 d, l-Sorbose 550.
 Spinalflüssigkeit, Gehalt der — an Purinen, Harnsäure, Allantoin 117.
 Spiro-5-5-dihydantoin 133.
 Stärke 240.
 — lösliche 259.
 Stärkearten 240.
 Stearin-apocholsäure 198.
 Stearin-choleinsäure 184.
 Stickstoffhaltige Glucoside, — synthetische 820.
 — Kohlenhydrate 721.

Stigmasterin 178.
 Stigmasterintetrabromid 179.
 Stigmasterylcinnamat 179.
 Stigmasteryloleat 179.
 Stigmasterylpalmitat 178.
 Stigmasterylsalicylat 179.
 Stigmasterylstearat 179.
 Strophanthidin 888.
 Strophanthin 882.
 g-Strophanthin 881.
 Strophanthin, saures, amorphes 887.
 Strychnin 188.
 Suberin 346.
 Succinamid-d-glucosid 820.
 d-Talonsäure 697.
 Taurin 190.
 Tauro-choleinsäure 183.
 Taurocholsäure 183.
 Tauro-desoxy-cholsäure 190.
 Terpenalkoholglucoside 801.
 Tetraacetyl-allylthiourethan-glucosid 812.
 Tetraacetyl-dichloradenin-d-glucosid 826.
 Tetraacetyl-glucoseisocyanat 820.
 Tetraacetyl-glucosethiourethan 811.
 Tetraacetyl-glucosid aus Cheirolin-thiourethan 814.
 β -Tetraacetyl-glucosido-anthraxisäure-methylester 828.
 β -d-Tetraacetyl-glucosido-ochlormandelsäure 801.
 β -Tetraacetyl-d-glucosido-l-mandelsäuretetraacetyl-glucose-ester 801.
 β -Tetraacetyl-glucosido-d, l-p-methylmandelsäure 801.
 β -Tetraacetyl-glucosido-salicylsäure 794.
 Tetraacetyl-hydroxycaffeind-glucosid 826.
 Tetraacetyl-m-oxybenzaldehydglucosid 796.
 Tetraacetyl-phenylthiourethan d-glucosid 816.
 Tetraacetyl-rhodanglucose 819.
 Tetraacetyl-[salicinmethylphenyl-amin] 855.
 Tetraacetyl-salicin-N-monomethylanilin 855.
 Tetraacetylsalicinrhodanid 857.
 Tetraacetyl-[salicintrimethylammoniumbromid] 856.
 Tetraacetyl-succinimid-d-glucosid 821.
 Tetraacetyl-theobromingalaktozid 835.
 Tetraacetyl-theobromin-d-glucosid 826.
 Tetraacetyltrichlorpurin-d-glucosid 827.

- Tetraacetyltheobromin-d-galaktosid, Zusammensetzung, Darstellung, Eigenschaften des 111.
- Tetraacetyltheophyllin-d-galaktosid, Zusammensetzung, Eigenschaften, Darstellung des 110.
- α -Tetraamylose 271.
- Tetraäthylbioseanhydrid 626.
- Tetrabromkotporphyrinmethylesterdibromhydrat 30.
- Tetrabrommesoporphyrindiäthylesterdibromhydrat 23.
- Tetrabrommesoporphyrindibromhydrat 22.
- Tetrachlormesoporphyrin 23.
- Tetrachlormesoporphyrindichlorhydrat 30.
- Tetrachlorurinporphyrinmethylesterdichlorhydrat 33.
- Tetra(3, 5-dimethyl-4-acetylpyrrol)äther 87.
- Tetragalakturonsäure 720.
- Tetraglucosan 632.
- Tetralävoglucosan 633.
- 1, 3, 7, 9-Tetramethyl-5-äthoxypseudoharnsäure 142.
- 3, 5, 3', 5'-Tetramethyl-2-acetyl-4'-carboxäthylidipyrrolmethan 86.
- 3, 5, 3', 5'-Tetramethyl-4-acetyl-4'-carboxäthylidipyrrolmethylemethan 77.
- 2, 5, 3', 5'-Tetramethyl-3, 4'-dicarboxäthylidipyrrolmethan 86.
- 3, 5, 3', 5'-Tetramethyl-4, 4'-dicarboxäthylpyrocoll 56.
- 1, 3, 7, 9-Tetramethylharnsäure, Derivate der 142.
- 1, 3, 7, 9-Tetramethylharnsäure-4, 5-glykodimethyläther 142.
- 3, 5, 3', 5'-Tetramethylpyrocoll 49.
- 3, 5, 3', 5'-Tetramethylpyrrolmonocarbonsäure 50.
- 2, 3, 4, 5-Tetramethylpyrrol 69.
- 1, 3, 7, 9-Tetramethyl-5, 5-spirodihydantoin 142.
- Tetrasaccharide mit 1 Atom Schwefel bzw. Selen 655.
- Tetrite 657.
- Tetrosen 375.
- Theobromid-d-glucosid 826.
- Theobromincalcium, kristallinisches 124.
- Theobromin, 3, 7-Dimethyl-2, 6-dioxypurin, Darstellung des 125.
- Vorkommen, Nachweis, physiol. Wirkung, Derivate des 124.
- Theobromin, Thymolkohlensäureester des Kohlensäureäthylester, Acidylsalicyloylderivate 125.
- Theobromin-d-galaktosid, Zusammensetzung, Eigenschaften, Darstellung des 111.
- Theobrominkohlensäurechlorid 125.
- Theobrominonatriumsalicylicum 124.
- Theophyllin-l-arabinosid, Zusammensetzung, Eigenschaften, Darstellung des 111.
- Theophyllin-d-galaktosid, Zusammensetzung, Darstellung, Eigenschaften des 110.
- β -Theophyllin-d-glucosid-6-bromhydrin, Eigenschaften, Zusammensetzung, Darstellung des 112.
- Theophyllin-d-glucosid 824.
- β -Theophyllin-d-glucosid-6-bromhydrin 824.
- Theophyllinglucosidphosphorsäure 825.
- β -Theophyllin-d-iso-rhamnosid 768.
- β -Theophyllin-d-isorhamnosid, Zusammensetzung, Eigenschaften, Darstellung des 112.
- Theophyllinrhamnosid 768.
- 2-Thio-5-äthoxypyrimidin 149.
- 2-Thio-3-benzyl-6-oxypyrimidin 154.
- Thiocarbamid-glucose 818.
- 2-Thio-4-diäthylloxymethyl-5-methyl-6-oxypyrimidin 152.
- Thio-di-d-galaktose 650.
- Thioglucose 645.
- Thioglucoside.
- Thio-isotrehalose 646.
- 2-Thio-5-methyl-6-oxypyrimidin-4-aldehyd, Darstellung des, Derivate des 152.
- 2-Thio-4-phenyl-uracil 142.
- 2-Thio-4-phenyl-uracil, Darstellung des 143.
- 2-Thiothyminaldehydphenylhydrazon 152.
- 2-Thiothyminaldehyd, Oxim des 152.
- 2-Thiouracyl-4-aldehyd 147.
- 2-Thiouracyl-4-aldehyd, Diäthylacetat des 147.
- 2-Thiouracyl-di-(tetraacetylglucosid) 826.
- d-Threonsäure 683.
- l-Threonsäure 683.
- Thyminhexosediphosphorsäure, Zusammensetzung, Derivate der 108.
- Thyminhexosephosphorsäure, Zusammensetzung, Derivate der 108.
- Thymin, 5-Methyluracil, 5-Methyl-2, 6-dioxypurin, Derivate des 151.
- Thyminsäure, Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften, Salze der 107.
- Thymosinsäure 107.
- Thymusnucleinsäure, Darstellung, Eigenschaften der 165.
- Purinbasenbestimmung in 106.
- Stoffwechselversuche mit, Aufspaltung des Moleküls der —, Aufbau der 106.
- Zuckerbestandteile in 106.
- Traganth 221.
- Trehalose 595.
- Triacetylcholsäure 197.
- Triacetyl-d-glucose-thiourethan-6-bromhydrin 811.
- Triacetyl-methyl-d-glucosid-2-bromhydrin 778.
- Triacetyl-methylrhamnosid, sirupöses 766.
- Triacetyl-rhodanglucose-6-bromhydrin 819.
- Triacetyltheophyllin-l-arabinosid, Zusammensetzung, Eigenschaften, Darstellung des 111.
- Triacetyl- β -theophyllin-d-glucosid-6-bromhydrin, Zusammensetzung, Eigenschaften, Darstellung des 111.
- Triacetyl- β -theophyllin-d-isorhamnosid, Zusammensetzung, Eigenschaften, Darstellung des 112.
- β -Triamylose 272.
- Tribromhydrat des Hämatoporphyrinbromwasserstoffesters 25.
- 2, 4, 6-Tribromphenol-d-glucosid 790.
- Tricarbonsäure $C_{24}H_{38}O_6$ aus α -Ketochoholsäure 187, 192.
- Trimethoxy- γ -methylglucosidmonoceten 781.
- 2, 3, 5-Trimethyl-4-acetylpyrrol 67.
- 2, 3, 4-Trimethyl-5-äthylpyrrol 70.
- 2, 3, 5-Trimethyl-5-äthylpyrrol 66.
- 2, 3, 4-Trimethyl-5-äthylpyrrol-azobenzolchlorhydrat 46.
- 2, 3, 4-Trimethyl-5-äthylpyrrolazobenzolsulfonsäure 47.
- Trimethyldiamin 154.
- 1, 3, 7-Trimethylharnsäure, Derivate der 141.

3, 7, 9-Trimethylharnsäure,
Derivate der 141.
3, 7, 9-Trimethylharnsäure-
glykol 141.
1, 3, 7-Trimethylharnsäure-
glykoldimethyläther 141.
1, 3, 7-Trimethyl-5-methoxy-
pseudoharnsäure 141.
3, 7, 9-Trimethyl-4-oxy-5-äth-
oxy-4, 5-dihydroharnsäure
141.
3, 7, 9-Trimethyl-4-oxy-4, 5-
dihydroharnsäure 142.
3, 7, 9-Trimethyl-4-oxy-5-meth-
oxy-4, 5-dihydroharnsäure
141.
2, 3, 5-Trimethyl-4-propyl-
pyrrol 70.
2, 3, 4-Trimethylpyrrol 46.
2, 3, 5-Trimethylpyrrol 65.
2, 3, 5-Trimethylpyrrolaldehyd
65.
2, 3, 5-Trimethylpyrrolazoben-
zolsulfonsäure 65.
2, 3, 5-Trimethylpyrrol-4-car-
bonsäure.
2, 3, 5-Trimethylpyrrol-4-pro-
pionsäure.
Triphosphonucleinsäure, Eigen-
schaften, Derivate, Salze
der 101.
— Zusammensetzung, Vorkom-
men, Darstellung der 100.

Tripyrrol 39.
Triosen 371.
Trioxyadipinsäuren 702.
Trioxycholansäure 183, 195.
d-Trioxylutarsäure 701.
Trisaccharide 628.
— mit 1 Atom Schwefel bzw.
Selen 654.
Trithio-di-d-galaktose 653.
Triticonucleinsäure 105.

Uracil, 2, 6-Dioxypyrimidin,
Derivate des 143.
Uracil-4-aldehyd 148.
Uracilcytosindinucleotid, Zu-
sammensetzung, Darstel-
lung, Eigenschaften des 102.
Uracilnucleotid, als in der Hefe-
nucleinsäure vorgebildete
Substanz 100.
Uridin 110.
— Struktur des 143.
Uridinphosphorsäure, Zusam-
mensetzung, Darstellung,
Eigenschaften, Derivate,
Salze der 104.
Urinporphyrin 31.
Urinporphyrinäthylester 33.
Urinporphyrinmethylester 32.
Urinporphyrinogen 33.

Vacciniin 860.
Verbenalin 881.

Verodigen 877.
Vierbasisches Porphyrin 31.
Viscosin 225.
Volemit 680.

Xanthin, 2, 6-Dioxypurin 114.
— Beziehungen zur Harn-
säurebildung im Körper
116.
— Eigenschaften des 123.
— Vorkommen des 122.
— als Spaltprodukt der Nu-
cleoside 109.
Xanthobilirubinsäure 37.
Xanthopyrrolcarbonsäure 67.
Xeronimid 92.
Xeronsäure 92.
Xylan 221.
Xylohexosamin 735.
Xylohexosaminsäuren 740.
d-Xyloketose 386.
Xylolapocholsäure 198.
Xylolcholeinsäure 184.
d-Xylonsäure 687.
l-Xylonsäure 686.
d-Xylose 386.
l-Xylose 382.
Xyloside 761.

Zellmembran, cutinisierte
346.
Zuckerarten, einfache 357.
d-Zuckersäure 707.

Spanersche Buchdruckerei in Leipzig.

Biochemisches Handlexikon

Unter Mitarbeit hervorragender Fachgenossen herausgegeben von

Professor Dr. Emil Abderhalden

Direktor des Physiologischen Institutes der Universität Halle a. S.

In zehn Bänden

- I. Band, 1. Hälfte**, enthaltend: Kohlenstoff, Kohlenwasserstoff, Alkohole der aliphatischen Reihe, Phenole. 1911. GZ. 44; gebunden GZ. 46,5
- I. Band, 2. Hälfte**, enthaltend: Alkohole der aromatischen Reihe, Aldehyde, Ketone, Säuren, Heterocyclische Verbindungen. 1911. GZ. 48; gebunden GZ. 50,5
- II. Band**, enthaltend: Gummisubstanzen, Hemicellulosen, Pflanzenschleime, Pektinstoffe, Huminsubstanzen, Stärke, Dextrine, Inuline, Cellulosen, Glykogen, die einfachen Zuckerarten, Stickstoffhaltige Kohlenhydrate, Cyklosen, Glucoside. 1911. GZ. 44; gebunden GZ. 46,5
- III. Band**, enthaltend: Fette, Wachse, Phosphatide, Protagone, Cerebroside, Sterine, Gallensäuren. 1911. GZ. 20; gebunden GZ. 22,5
- IV. Band, 1. Hälfte**, enthaltend: Proteine der Pflanzenwelt, Proteine der Tierwelt, Peptone und Kyrine, oxydative Abbauprodukte der Proteine, Polypeptide. 1910. GZ. 14
- IV. Band, 2. Hälfte**, enthaltend: Polypeptide, Aminosäuren, stickstoffhaltige Abkömmlinge des Eiweißes und verwandte Verbindungen, Nucleoproteide, Nucleinsäuren, Purinsubstanzen, Pyrimidinbasen. 1911. GZ. 54 mit der 1. Hälfte zus. gebunden GZ. 71
- V. Band**, enthaltend: Alkaloide, Tierische Gifte, Produkte der inneren Sekretion, Antigene, Fermente. 1911. GZ. 38; gebunden GZ. 40,5
- VI. Band**, enthaltend: Farbstoffe der Pflanzen- und der Tierwelt. 1911. GZ. 22; gebunden GZ. 24,5
- VII. Band, 1. Hälfte**, enthaltend: Gerbstoffe, Flechtentstoffe, Saponine, Bitterstoffe, Terpene. 1910. GZ. 22
- VII. Band, 2. Hälfte**, enthaltend: Ätherische Öle, Harze, Harzalkohole, Harzsäuren, Kautschuk. 1912. GZ. 18 mit der 1. Hälfte zus. gebunden GZ. 43
- VIII. Band (1. Ergänzungsband)**, Gummisubstanzen, Hemicellulosen, Pflanzenschleime, Pektinstoffe, Huminstoffe, Stärke, Dextrine, Inuline, Cellulosen, Glykogen. Die einfachen Zuckerarten und ihre Abkömmlinge. Stickstoffhaltige Kohlenhydrate. Cyklosen. Glucoside. Fette und Wachse. Phosphatide. Protagone. Cerebroside. Sterine. Gallensäuren. Unveränderter Neudruck 1920. Gebunden GZ. 36,5
- IX. Band (2. Ergänzungsband)**, Proteine der Pflanzenwelt und der Tierwelt. Peptone und Kyrine. Oxydative Abbauprodukte der Proteine. Polypeptide. Aminosäuren. Stickstoffhaltige Abkömmlinge des Eiweißes unbekannter Konstitution. Harnstoff und Derivate. Guanidin. Kreatin, Kreatinin. Amine. Basen mit unbekannter und nicht sicher bekannter Konstitution. Cholin. Betaine. Indol und Indolabkömmlinge. Nucleoproteide. Nucleinsäuren. Purin und Pyrimidinbasen und ihre Abbaustufen. Tierische Farbstoffe. Blutfarbstoffe, Gallenfarbstoffe. Urobilin. Unveränderter Neudruck 1922. Gebunden GZ. 30,5

Handbuch der experimentellen Pharmakologie. Unter Mitarbeit hervorragender Fachgelehrter.

Herausgegeben von A. Heffter, Prof. d. Pharmakologie a. d. Universität Berlin. In drei Bänden. Zuerst erschienen: GZ. 21
Zweiter Band: 1. Hälfte. Mit 98 Textabbildungen. 1920.
Erster Band. Erscheint im Frühjahr 1923
Zweiter Band, 2. Hälfte. In Vorbereitung
Dritter Band. In Vorbereitung

Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. Vierte Auflage, die Literatur bis 1. Januar 1910 umfassend. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Bearbeitet von Bernhard Prager und Paul Jacobson. Unter ständiger Mitwirkung von Paul Schmidt und Dora Stern.

Erster Band: Leitsätze für die systematische Anordnung. — Acyclische Kohlenwasserstoffe, Oxy- und Oxo-Verbindungen. 1918. Gebunden GZ. 38,5

Zweiter Band: Acyclische Monocarbonsäuren und Polycarbonsäuren. 1920. Gebunden GZ. 35

Dritter Band: Acyclische Oxy-Carbonsäuren und Oxo-Carbonsäuren. 1921. Gebunden GZ. 36

Vierter Band: Acyclische Sulfinsäuren und Sulfonsäuren. — Acyclische Amine, Hydroxylamine, Hydrazine und weitere Verbindungen mit Stickstoff-Funktionen. — Acyclische C-Phosphor-, C-Arsen-, C-Antimon-, C-Wismut-, C-Silicium-Verbindungen und metallorganische Verbindungen. 1922. Gebunden GZ. 28,5

Fünfter Band: Cyclische Kohlenwasserstoffe. 1922. Gebunden GZ. 30,5

Sechster Band: Oxy-Verbindungen. In Vorbereitung

Literatur-Register der organischen Chemie geordnet nach M. M. Richters Formelsystem. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, redigiert von Robert Stelzner. Dritter Band, umfassend die Literaturjahre 1914 und 1915. 1921.

(Über die Preise erteilen der Verlag sowie die Buchhandlungen Auskunft.)

Die Grundzahlen (GZ.) entsprechen den ungefähren Vorkriegspreisen und ergeben mit dem jeweiligen Entwertungsfaktor (Umrechnungsschlüssel) vervielfacht den Verkaufspreis. Über den zur Zeit geltenden Umrechnungsschlüssel geben alle Buchhandlungen sowie der Verlag bereitwilligst Auskunft.

Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik. Von Dr. Hans Meyer, o. ö. Professor der Chemie an der Deutschen Universität zu Prag. In zwei Bänden. Erster Band: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. Vierte, vermehrte und umgearbeitete Auflage. Mit 360 Figuren im Text. 1922. GZ. 56; gebunden GZ. 62

Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten. Von Carl Dietrich Harries. Mit 9 Textfiguren. 1919. GZ. 12; gebunden GZ. 15

Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München. Sieben Abhandlungen von Richard Willstätter und Arthur Stoll. Mit 16 Textabbildungen und einer Tafel. 1918. GZ. 20

Festschrift der Kaiser Wilhelm Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften zu ihrem zehnjährigen Jubiläum dargebracht von ihren Instituten. Mit 19 Textabbildungen und einer Tafel. 1921. GZ. 12; gebunden GZ. 15

Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente I. (1884—1908.) Von Emil Fischer. 1909. GZ. 22; gebunden GZ. 26

Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente II. (1908—1919.) Von Emil Fischer. (Emil Fischer, Gesammelte Werke. Herausgegeben von M. Bergmann.) 1922. GZ. 17; gebunden GZ. 21

Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine I. (1899—1906.) Von Emil Fischer. 1906. GZ. 16; gebunden GZ. 20

Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine II. (1907—1919.) Von Emil Fischer. (Emil Fischer, Gesammelte Werke. Herausgegeben von M. Bergmann.) 1923. GZ. 29; gebunden GZ. 32

Untersuchungen über Depside und Gerbstoffe. (1908—1919.) Von Emil Fischer. 1919. GZ. 16; gebunden GZ. 20

Untersuchungen in der Puringruppe. (1882—1906.) Von Emil Fischer. 1907. GZ. 15; gebunden GZ. 19

Aus meinem Leben. Von Emil Fischer. Mit drei Bildnissen. (Emil Fischer, Gesammelte Werke. Herausgegeben von M. Bergmann.) 1922. Gebunden GZ. 9.2; in Geschenkband GZ. 7.2

Die Grundzahlen (GZ.) entsprechen den ungefähren Vorkriegspreisen und ergeben mit dem jeweiligen Entwertungsfaktor (Umrechnungsschlüssel) vervielfacht den Verkaufspreis. Über den zur Zeit geltenden Umrechnungsschlüssel geben alle Buchhandlungen sowie der Verlag bereitwilligst Auskunft.

547.A13 V10



a39001



007012084b

MASTER CARD

INSERT BOOK
MASTER CARD
FACE UP IN
FRONT SLOT
OF S.R. PUNCH

547 A13 V10
ABDERHALDEN

E

BIOCHEMISCHES

HANDEXIK



UNIVERSITY OF ARIZONA
LIBRARY

DO NOT REMOVE THIS
CARD FROM BOOK
POCKET. A FEE OF \$1.00
WILL BE CHARGED FOR
LOSS OR MUTILATION

50853

